پاسخ

$[Ni^{2+}][S^{2-}] = K_{SP}$

$$[S^{2-}] = \frac{K_{SP}}{[Ni^{2+}]} = \frac{3.0 \times 10^{-21}}{0.2} = 1.5 \times 10^{-20} M$$

S^{2-} بایستی کمتر از $1.5 \times 10^{-20} M$ باشد تا از رسوب NiS جلوگیری به عمل آید.

$[H^+](1.5 \times 10^{-20}) = 1.1 \times 10^{-22}$

$[H^+] = 0.086 M$

۱۸-۳۴ چه غلظتی از $H^+(aq)$ باید در یک محلول $0.20 M$، Pb^{2+} و $0.20 M$ Zn^{2+} وجود داشته باشد تا هنگامی که این محلول با گاز H_2S، سیر می‌شود، حداکثر مقدار ممکن PbS رسوب کند اما در هیچ مرحله‌ای رسوب ZnS تشکیل نشود؟

پاسخ

$[Zn^{2+}][S^{2-}] = 2.5 \times 10^{-22}$

$$[S^{2-}] = \frac{2.5 \times 10^{-22}}{0.2} = 1.25 \times 10^{-21} M$$

مقدار بیشینهٔ S^{2-} برای عدم تشکیل رسوب ZnS.
حداقل غلظت

$[H^+]^2(1.25 \times 10^{-21}) = 1.1 \times 10^{-22}$

$[H^+] = 0.30 M$

۱۸-۳۵ محلولی $0.20 M$ نسبت به $H^+(aq)$ و $0.20 M$ نسبت به $Pb^{2+}(aq)$ با گاز H_2S سیر شده است. پس از تشکیل رسوب PbS چه غلظتی از $Pb^{2+}(aq)$ در محلول باقی می‌ماند؟ توجه داشته باشید که علت افزایش قدرت اسیدی ناشی از این رسوبگذاری را نیز به حساب آورید. K_{SP} برای PbS را 7.0×10^{-29} در نظر بگیرید.

پاسخ

$$\underset{0.2}{Pb^{2+}} + H_2S \longrightarrow PbS + \underset{2\times 0.2}{2H^+}$$

رسوب PbS باعث افزایش $0.4 mol/L$، H^+ خواهد شد.

$[H^+] = 0.2M + 0.4M = 0.6M$

$$[S^{۲-}] = \frac{۱٫۱ \times ۱۰^{-۲۲}}{[H^+]} = \frac{۱٫۱ \times ۱۰^{-۲۲}}{(۰٫۶)^۲}$$
$$= ۳٫۱ \times ۱۰^{-۲۲} M$$
$$[Pb^{۲+}] = \frac{K_{SP}}{[S^{۲-}]} = \frac{۷٫۰ \times ۱۰^{-۲۹}}{۳٫۱ \times ۱۰^{-۲۲}}$$
$$= ۲٫۳ \times ۱۰^{-۷} M$$

۱۸-۳۶ محلول $۰٫۱۰M$ نسبت به $H^+(aq)$ و $۰٫۲۵M$ نسبت به $Sn^{۲+}(aq)$ با گاز $H_۲S$ سیر شده است. پس از تشکیل رسوب SnS چه غلظتی از $Sn^{۲+}(aq)$ در محلول باقی می‌مانند؟ توجه داشته باشید که علت افزایش قدرت اسیدی ناشی از این رسوب‌گذاری را نیز به حساب آورید. K_{SP} برای SnS را $۱٫۰ \times ۱۰^{-۲۶}$ در نظر بگیرید.

پاسخ

$$\underset{۰٫۰۲۵}{Sn^{۲+}} + H_۲S \longrightarrow SnS(s) + \underset{۲(۰٫۰۲۵)}{۲H^+}$$

رسوب SnS باعث افزایش $۰٫۰۵۰ \, mol \, H^+/L$ در محلول خواهد شد.

$$[H^+] = ۰٫۰۱۰M + ۰٫۰۵۰M = ۰٫۰۶۰M$$
$$[S^{۲-}] = \frac{۱٫۱ \times ۱۰^{-۲۲}}{[H^+]^۲} = \frac{۱٫۱ \times ۱۰^{-۲۲}}{(۰٫۰۶)^۲}$$
$$= ۳٫۱ \times ۱۰^{-۲۰} M$$
$$[Sn^{۲+}] = \frac{۱٫۰ \times ۱۰^{-۲۶}}{۳٫۱ \times ۱۰^{-۲۰}} = ۳٫۲ \times ۱۰^{-۷} M$$

یون‌های کمپلکس

۱۸-۳۷ انحلال‌پذیری مولی ترکیب‌های زیر را با هم مقایسه کنید: **(الف)** AgCl؛ **(ب)** AgBr؛ و **(ج)** AgI در محلول $۰٫۵۰ M NH_۳$.

پاسخ **(الف)**

$$AgCl(s) + \underset{(۰٫۵ - ۲x)M}{۲NH_۳} \rightleftharpoons \underset{xM}{Ag(NH_۳)_۲^+} + Cl^-$$
$$K = \frac{[Ag(NH_۳)_۲^+][Cl^-]}{[NH_۳]} = \frac{K_{SP}}{K_{inst}}$$
$$= \frac{۱٫۷ \times ۱۰^{-۱۰}}{۶٫۰ \times ۱۰^{-۸}} = ۲٫۸ \times ۱۰^{-۳}$$

$$\frac{x^2}{0{,}5 - 2x} = 2{,}8 \times 10^{-3}$$

$$x = 2{,}4 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol/L}$$

ب)

$$\mathrm{AgBr(s)} + \underset{(0{,}5-2x)M}{2\mathrm{NH_3}} \rightleftharpoons \underset{xM}{\mathrm{Ag(NH_3)_2^+}} + \mathrm{Br^-}$$

$$K = \frac{[\mathrm{Ag(NH_3)^{2+}}][\mathrm{Br^-}]}{[\mathrm{NH_3}]} = \frac{K_{SP}}{K_{inst.}}$$

$$= \frac{5 \times 10^{-13}}{6{,}0 \times 10^{-8}} = 8{,}3 \times 10^{-6}$$

$$\frac{x}{0{,}5 - 2x} = 8{,}3 \times 10^{-6}$$

$$x = 1{,}4 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol\;AgBr/L}$$

ج)

$$\mathrm{AgI} + \underset{(0{,}5-2x)M}{2\mathrm{NH_3}} \rightleftharpoons \underset{xM}{\mathrm{Ag(NH_3)_2^-}} + \underset{xM}{\mathrm{I^-}}$$

$$K = \frac{[\mathrm{Ag(NH_3)^{2+}}][\mathrm{I^-}]}{[\mathrm{NH_3}]} = \frac{K_{SP}}{K_{inst.}}$$

$$= \frac{8{,}5 \times 10^{-17}}{6{,}0 \times 10^{-8}} = 1{,}4 \times 10^{-9}$$

$$\frac{x^2}{0{,}5 - 2x} = 1{,}4 \times 10^{-9}$$

$$x = 1{,}9 \times 10^{-5}\,\mathrm{mol\;AgI/L}$$

۱۸-۳۸ یک محلول $0{,}010\,M$ $\mathrm{AgNO_3}$ نسبت به $\mathrm{NH_3}$، $0{,}50\,M$ شده و درنتیجه کمپلکس $\mathrm{Ag(NH_3)_2^+}$ تشکیل شده است. درصورتی که NaCl کافی اضافه کنیم تا محلول نسبت به $\mathrm{Cl^-}$، $0{,}010\,M$ شود آیا رسوب AgCl تشکیل خواهد شد؟

پاسخ

$$\mathrm{AgNO_3} + 2\mathrm{NH_3} \longrightarrow \mathrm{Ag(NH_3)_2^+} + \mathrm{NO_3^-}$$

غلظت در شروع آزمایش

$0{,}010\,M$ $0{,}5\,M$

واکنش کاملاً به سمت راست

$-$ $(0{,}5 - 2 \times 0{,}01)M$ $0{,}01\,M$

بنابراین، با افزایش ۰٫۰۱ Ag^+ ۰٫۰۱ $Ag(NH_3)_2^+$ ۰٫۰۲mol

$$[NH_3] = ۰٫۵ - ۰٫۰۲ = ۰٫۴۸M$$

$$Ag(NH_3)_2^+ \rightleftharpoons Ag^+ + ۲NH_3$$

$$K_{inst.} = ۶٫۰ \times ۱۰^{-۸}$$

$$K = \frac{[Ag^+][NH_3]^۲}{[Ag(NH_3)_2^+]}, \frac{[Ag^+](۰٫۴۸)^۲}{(۰٫۰۱)} = ۶٫۰ \times ۱۰^{-۸}$$

$$[Ag^+] = ۲٫۶ \times ۱۰^{-۹}M$$

$$K_{i.p} = (۲٫۶ \times ۱۰^{-۹})(۰٫۰۱)$$

$$= ۲٫۶ \times ۱۰^{-۱۱} < K_{SP} = ۱٫۷ \times ۱۰^{-۱۰}$$

چون حاصلضرب یونی کمتر از حاصلضرب انحلال‌پذیری است، بنابراین AgCl رسوب نمی‌کند.

مسئله‌های طبقه‌بندی‌نشده

۱۸-۳۹ در ۱۵۰mL محلول ۰٫۱۵M از Na_2CO_3 چند مول Ag_2CO_3 حل خواهد شد؟

پاسخ

$$Ag_2CO_3(s) \rightleftharpoons \underset{(۲x)M}{۲Ag^+} + \underset{(x+۰٫۱۵)M}{CO_3^{2-}}$$

$$[Ag^+]^۲[CO_3^{2-}] = K_{SP}$$

$$(۲x)^۲(x + ۰٫۱۵) = ۸٫۲ \times ۱۰^{-۱۲}$$

$$x = [Ag^+] = ۷٫۴ \times ۱۰^{-۶}M$$

$$Ag_2CO_3 = \frac{۷٫۴ \times ۱۰^{-۶}}{۲} mol/L$$

$$?mol\,Ag_2CO_3 = ۱۵۰mL \left(\frac{۳٫۷ \times ۱۰^{-۶} mol\,Ag_2CO_3}{۱۰۰۰mL}\right)$$

$$= ۵٫۶ \times ۱۰^{-۷} mol\,Ag_2CO_3$$

۱۸-۴۰ pH محلول سیرشده‌ای از یک هیدروکسید با انحلال‌پذیری ناچیز، $M(OH)_2$، برابر ۹٫۵۳ است. K_{SP} برابر $M(OH)_2$ چقدر است؟

پاسخ

$$pH = ۹٫۵۳, \quad [OH^-] = ۳٫۴ \times ۱۰^{-۵}M$$

$$[M^{2+}] = \frac{[OH^-]}{2} = \frac{3.4 \times 10^{-5}M}{2} = 1.7 \times 10^{-5}M$$

$$K_{SP} = [M^{2+}][OH^-]^2$$
$$= (1.7 \times 10^{-5})(3.4 \times 10^{-5})^2 = 2 \times 10^{-14}$$

۱۸-۴۱ محلولی از اختلاط ۱۰mL از $CaCl_2$، $0.50\,M$ و ۱۰mL از محلولی که نسبت به NH_3 و $0.050\,M$ و نسبت به $0.050\,M\ NH_4^+$ می‌باشد، تهیه شده است. آیا $Ca(OH)_2$ رسوب خواهد کرد؟

پاسخ چون حجم محلول دو برابر می‌شود پس غلظت‌های Ca^{2+}، NH_3، NH_4^+ نصف می‌گردد.

$$\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} = \frac{(0.025)[OH^-]}{(0.25)} = 1.8 \times 10^{-5} = K_b$$

$$[OH^-] = 1.8 \times 10^{-4}M$$

$$K_{i.p} = [Ca^{2+}][OH^-]^2 = (0.25)(1.8 \times 10^{-4})^2 = 8.1 \times 10^{-9}$$

چون حاصلضرب یونی کمتر از حاصلضرب انحلال‌پذیری (1.3×10^{-6}) است، در نتیجه رسوب تشکیل نمی‌شود.

۱۸-۴۲ محلولی که نسبت به $0.50\,M\ H^+(aq)$ و $0.030\,M$ نسبت به Cd^{2+} است با H_2S سیر شده است. آیا CdS رسوب خواهد کرد؟

پاسخ

$$[S^{2-}][H^+]^2 = 1.1 \times 10^{-22}$$

$$[S^{2-}] = \frac{1.1 \times 10^{-22}}{(0.50)^2} = 4.4 \times 10^{-22}$$

$$K_{i.p} = [Cd^{2+}][S^{2-}]$$
$$= (0.030)(4.4 \times 10^{-22}) = 1.3 \times 10^{23}$$

چون حاصلضرب یونی بزرگتر از حاصلضرب انحلال‌پذیری می‌باشد پس CdS رسوب می‌کند.

۱۸-۴۳ محلولی که نسبت به $H^+(aq)$، $0.10\,M$ نسبت به $Cu^{2+}(aq)$، $0.30\,M$ و نسبت به $Fe^{2+}(aq)$، $0.30\,M$ است با H_2S سیر شده است. غلظت $H^+(aq)$، $S^{2-}(aq)$، $Cu^{2+}(aq)$، و $Fe^{2+}(aq)$ را محاسبه کنید. توجه داشته باشید که هرگونه افزایش قدرت اسیدی ناشی از رسوب کردن سولفید را نیز به حساب آورید. K_{SP} برای CuS را 8.0×10^{-37} و K_{SP} برای FeS را 4.0×10^{-19} در نظر بگیرید.

پاسخ اگر تغییری در مقدار $[H^+]$ S^{2-} $[H^+][S^{2-}] = 1.1 \times 10^{-22}$ 1.1×10^{-20}

$$K_{i.p} = [M^{2+}][S^{2-}] = (0.3)(1.1 \times 10^{-20}) = 3.3 \times 10^{-21}$$

چون حاصلضرب یونی کمتر از حاصلضرب انحلال‌پذیری FeS و بزرگتر از حاصلضرب انحلال‌پذیری CuS است، رسوب CuS تشکیل خواهد شد. افزایش H^+ حاصل از تشکیل رسوب باعث کاهش $[S^{2-}]$ و در نتیجه، کاهش حاصلضرب یونی خواهد شد و رسوب FeS تشکیل نخواهد شد. افزایش H^+ حاصل از رسوب‌گذاری CuS، دوبرابر مقدار اولیهٔ Cu^{2+} است، در نتیجه، غلظت کل H^+ برابر است با:

$$[H^+] = ۰/۱ + ۲(۰/۳) = ۰/۷۰\,M$$

$$[H^+]^۲[S^{۲-}] = ۱/۱ \times ۱۰^{-۲۲}$$

$$[S^{۲-}] = \frac{۱/۱ \times ۱۰^{-۲۲}}{(۰/۷)^۲} = ۲/۲ \times ۱۰^{-۲۲}M$$

$$[Cu^{۲+}][S^{۲-}] = K_{SP}$$

$$[Cu^{۲+}] = \frac{۸/۰ \times ۱۰^{-۳۷}}{۲/۲ \times ۱۰^{-۲۲}} = ۳/۶ \times ۱۰^{-۱۵}M$$

بنابراین،

$$[H^+] = ۰/۷۰\,M$$

$$[S^{۲-}] = ۲/۲ \times ۱۰^{-۲۲}M$$

$$[Cu^{۲+}] = ۳/۶ \times ۱۰^{-۱۵}M$$

سرانجام،

$$[Fe^{۲+}] = ۰/۰۳M$$

خواهد شد.

۱۹

مبانی ترمودینامیک شیمیایی

حل مسئله‌ها

قانون اول، انرژی درونی، آنتالپی

۱۹-۱ قانون اول ترمودینامیک را بیان کنید. تفاوت بین انرژی درونی، E، و آنتالپی، H، چیست؟

پاسخ براساس قانون اول ترمودینامیک، انرژی از یک حالت به حالت دیگر می‌تواند تبدیل شود ولی نمی‌تواند به‌وجود آید و یا از بین برود. در یک سیستم، آنتالپی H به انرژی درونی $\mathscr{E}$ بستگی دارد که به‌وسیلهٔ رابطه $H = \mathscr{E} + PV$ که در آن P فشار و V حجم سیستم می‌باشد بیان می‌گردد.

۱۹-۲ تابع حالت چیست؟ توابع حالتی را که در این فصل توصیف شده‌اند ذکر کنید. آیا در معادلهٔ $\Delta E = q - w$، q و w تابع حالت هستند؟

پاسخ تابع حالت تابعی است که به حالت یک سیستم (به‌وسیله خواصی مانند دما، فشار، حجم، ترکیب اجزا و غیره بیان می‌شود) بستگی دارد و مستقل از راه رسیدن سیستم به آن حالت است. توابع حالت با حروف بزرگ P، T، V، $\mathscr{E}$، H، G و S نشان داده می‌شود. q و w تابع حالت نیستند.

۱۹-۳ از سوختن ۱٫۰۰۰g اتیل الکل، $C_2H_5OH(l)$ در یک بمب کالریمتر (در حجم ثابت) در ۲۵°C، ۲۹٫۶۲kJ گرما آزاد می‌شود. فراورده‌های این واکنش $CO_2(g)$ و $H_2O(l)$ هستند. وزن مولکولی اتیل الکل

برابر ۴۶٫۰۶ است. **(الف)** ΔE° سوختن ۱٫۰۰۰mol اتیل الکل چقدر است؟ **(ب)** معادلهٔ شیمیایی این واکنش را بنویسید. ΔH° سوختن ۱٫۰۰۰mol اتیل الکل چقدر است؟ **(ج)** با استفاده از مقادیر جدول ۵-۱، آنتالپی تشکیل اتیل الکل را محاسبه کنید.

پاسخ

(الف)

$$\Delta\mathscr{E}^\circ = (۲۹٫۶۲\text{kJ/g})(۴۶٫۰۶\text{g/mol}) = -۱۳۶۴٫۳\text{kL/mol}$$

(ب)

$$C_2H_5OH(l) + ۳O_2(g) \longrightarrow ۲CO_2(g) + ۳H_2O(l)$$

$$\Delta n = -۱\text{mol}$$

$$\Delta H^\circ = \Delta\mathscr{E}^\circ + (\Delta n)RT = -۱۳۶۴٫۳\text{kJ}$$
$$+ (-۱\text{mol})(۸٫۳۱ \times ۱۰^{-۳}\text{kJ/K.mol})(۲۹۸\text{K})$$
$$= -۱۳۶۶٫۸\text{kJ}$$

(ج)

$$\Delta H^\circ = ۲\Delta H_f^\circ CO_2 + ۳\Delta H_f^\circ H_2O - \Delta H_f^\circ C_2H_5OH - ۱۳۶۶٫۸\text{kJ}$$
$$= (۲\text{mol})(-۳۹۳٫۵\text{kJ/mol}) + (۳\text{mol})(-۲۸۵٫۹\text{kJ/mol}) - \Delta H^\circ{}_f C_2H_5OH$$
$$\Delta H^\circ{}_f C_2H_5OH = -۲۷۷٫۹\text{kJ/mol}$$

۴-۱۹ از سوختن ۱٫۰۰۰g تیاوره، $CS(NH_2)_2(s)$ در یک بمب گرماسنج (کالریمتر) (در حجم ثابت) در ۲۵°C، ۱۵٫۳۷kJ گرما آزاد می‌شود. فراورده‌های واکنش عبارت‌اند از: $CO_2(g)$، $SO_2(g)$، $N_2(g)$ و $H_2O(l)$. وزن مولکولی تیاوره برابر ۷۶٫۱۲ است. **(الف)** ΔE° سوختن ۱٫۰۰۰mol تیاوره چقدر است؟ **(ب)** معادلهٔ شیمیایی واکنش را بنویسید. ΔH° سوختن ۱٫۰۰۰mol تیاوره چقدر است؟ **(ج)** با استفاده از مقادیر جدول ۵-۱، آنتالپی تشکیل تیاوره را محاسبه کنید.

پاسخ

(الف)

$$\Delta\mathscr{E}^\circ = (-۱۵٫۳۷\text{kJ/g})(۷۶٫۱۲\text{g/mol}) = -۱۱۷۰٫۰\text{kJ/mol}$$

(ب)

$$CS(NH_2)_2(s) + ۳O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + SO_2(g) + N_2(g) + ۲H_2O(l)$$

$$\Delta n = ۰$$

بنابراین،

$$\Delta \mathscr{E}^\circ = \Delta H^\circ = -۱۱۷۰/۰ \text{kJ/mol}$$

ج)

$$\Delta H_f^\circ = \Delta H^\circ{}_f CO_2 + \Delta H_f^\circ SO_2 + ۲\Delta H_f^\circ H_2O - \Delta H_f^\circ CS(NH_2)_2$$
$$-۱۱۷۰/۰ = (۱\text{mol})(-۳۹۳/۵\text{kJ/mol}) + (۱\text{mol}) \times (۲۹۶/۹\text{kJ/mol})$$
$$+ (۲\text{mol})(-۲۸۵/۹\text{kJ/mol}) - \Delta H_f^\circ CS(NH_2)_2$$
$$\Delta H_f^\circ CS(NH_2)_2 = -۹۲/۲\text{kJ}$$

۱۹-۵ ΔE° سوختن اکتان، $C_8H_{18}(l)$، به $CO_2(g)$ و $H_2O(l)$ را در ۲۵°C محاسبه کنید. مقدار ΔH° این واکنش برابر ۵۴۷۰/۷۱- کیلو ژول بر مول اکتان است.

پاسخ

$$C_8H_{18}(l) + \frac{۲۵}{۲}O_2(g) \longrightarrow ۸CO_2(g) + ۹H_2O(l)$$
$$\Delta n = -۴/۵\text{mol}$$
$$\Delta \mathscr{E} = \Delta H^\circ - (\Delta n)RT = -۵۴۷۰/۷۱\text{kJ}$$
$$-(-۴/۵\text{mol})[۸/۳۱۴ \times ۱۰^{-۳}\text{kJ/mol.K}](۲۹۸\text{K})$$
$$\Delta \mathscr{E} = -۵۴۵۹/۵۵\text{kJ}$$

۱۹-۶ ΔE° سوختن اتیلن، $C_2H_2(g)$، به $CO_2(g)$ و $H_2O(l)$ را در ۲۵°C محاسبه کنید. مقدار ΔH° این واکنش برابر ۱۴۱۰/۸- کیلو ژول بر مول اتیلن است.

پاسخ

$$C_2H_2(g) + ۳O_2(g) \longrightarrow ۲CO_2(g) + ۲H_2O(l)$$
$$\Delta n = -۲\text{mol}$$
$$\Delta \mathscr{E}^\circ = \Delta H^\circ - (\Delta n)RT$$
$$\Delta \mathscr{E}^\circ = -۱۴۱۰/۸\text{kJ} - (-۲\text{mol}) \times [۸/۳۱۴ \times ۱۰^{-۳}\text{kJ/mol.K}](۲۹۸\text{K})$$
$$\Delta \mathscr{E}^\circ = -۱۴۰۵/۸\text{kJ}$$

۱۹-۷ در واکنش:

$$۳NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow ۲HNO_3(l) + NO(g)$$

پاسخ

$$۳NO_۲(g) + H_۲O(l) \longrightarrow ۲HNO_۳(l) + NO(g)$$

$$\Delta n = -۲mol$$

$$\Delta \mathscr{E}^\circ = \Delta H^\circ - (\Delta n)RT$$

$$\Delta \mathscr{E}^\circ = -۷۱/۵۳kJ - (-۲mol) \times [۸/۳۱۴ \times ۱۰^{-۳}kJ/mol.K](۲۹۸K)$$

$$\Delta \mathscr{E}^\circ = -۶۶/۵۷kJ$$

۸-۱۹ در واکنش:

$$Ca_۳P_۲(s) + ۶H_۲O(l) \longrightarrow ۳Ca(OH)_۲(s) + ۲PH_۳(g)$$

پاسخ

$$Ca_۳P_۲(s) + ۶H_۲O(l) \longrightarrow ۳Ca(OH)_۲(s) + ۲PH_۳(g)$$

$$\Delta n = +۲mol$$

$$\Delta \mathscr{E}^\circ = \Delta H^\circ - (\Delta n)RT$$

$$\Delta \mathscr{E}^\circ = ۷۲۱/۷۰kJ - (+۲mol) \times [۸/۳۱۴ \times ۱۰^{-۳}kJ/mol.K](۲۹۸K)$$

$$\Delta \mathscr{E}^\circ = -۷۲۶/۶۶kJ$$

۹-۱۹ در واکنش:

$$CaNCN(s) + ۳H_۲O(l) \longrightarrow CaCO_۳(s) + ۲NH_۳(g)$$

ΔE° برابر $-۲۶۱/۷۵kJ$ است. با استفاده از مقادیر جدول ۵-۱ آنتالپی تشکیل CaNCN(s) را محاسبه کنید.

پاسخ

$$CaNCN(s) + ۳H_۲O(l) \longrightarrow CaCO_۳(s) + ۲NH_۳(g)$$

$$\Delta n = +۲mol$$

$$\Delta H^\circ = \Delta \mathscr{E}^\circ + (\Delta n)RT \times [۸/۳۱۴ \times ۱۰^{-۳}kJ/mol.K](۲۹۸K)$$

$$= -۲۵۶/۷۹kJ$$

$$\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ CaCO_۳ + ۲\Delta H_f^\circ NH_۳ - \Delta H_f^\circ CaNCN - ۳\Delta H_f^\circ H_۲O$$

$$-۲۵۶/۷۹kJ = (۱mol)(-۱۲۰۶/۹kJ/mol) + (۲mol)(-۴۶/۱۹kJ/mol) - \Delta H_f^\circ CaNCN$$

$- (۳mol)(-۲۸۵/۹kJ/mol)$

$\Rightarrow \Delta H_f^\circ CaNCN = -۱۸۴/۷۹kJ/mol$

۱۹-۱۰ در واکنش:

$NH_۴NO_۳(s) \longrightarrow N_۲O(g) + ۲H_۲O(l)$

ΔE° برابر $-۱۲۷/۴۹kJ$ است. با استفاده از مقادیر جدول ۵-۱ آنتالپی تشکیل $N_۲O(g)$ را محاسبه کنید.

پاسخ

$NH_۴NO_۳(s) \longrightarrow N_۲O(g) + ۲H_۲O(l)$

$\Delta n = +۱mol$

$\Delta H^\circ = \Delta \mathscr{E}^\circ + (\Delta n)RT$

$\Delta H^\circ = -۱۲۷/۴۹kJ + (۱mol) \times [۸/۳۱۴ \times ۱۰^{-۳}kJ/mol.K](۲۹۸K) = -۱۲۵/۰kJ$

$\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ N_۲O + ۲\Delta H_f^\circ H_۲O - \Delta H_f^\circ NH_۴NO_۳$

$-۱۲۵/۰kJ = \Delta H_f^\circ N_۲O + (۲mol) \times (-۲۸۵/۹kJ/mol) - (۱mol)(-۳۶۵/۱kJ/mol)$

$\Delta H_f^\circ N_۲O = +۸۱/۷kJ/mol$

قانون دوم، آنتروپی، انرژی آزاد گیبس

۱۹-۱۱ چگونه می‌توان از آنتروپی و انرژی آزاد گیبس به‌عنوان معیاری برای خودبه‌خود بودن واکنش استفاده کرد؟

پاسخ در یک واکنش خودبه‌خود، آنتروپی کل سیستم و اطراف آن افزایش می‌یابد. در یک سیستم تنها، تغییرات خودبه‌خودی باعث کاهش انرژی آزاد سیستم می‌شود.

۱۹-۱۲ آنتالپی تشکیل استاندارد یک عنصر ΔH_f°، صفر و انرژی آزاد تشکیل استاندارد عنصر، ΔG_f° است، اما آنتروپی مطلق استاندارد، S°، صفر نیست. این موضوع را توضیح دهید.

پاسخ تعیین درجه مطلق برای آنتالپی و انرژی آزاد غیرممکن است. از آنجایی که تغییرات آنتالپی و انرژی آزاد را بررسی می‌کنیم، می‌توان از یک درجه‌بندی نسبی که در آن آنتالپی تشکیل و انرژی آزاد هر عنصری بنابه قرارداد برابر صفر باشد تعریف نمود. مقادیر تغییرات آنتالپی حاصل از این اندازه‌ها صحیح می‌باشد. تعیین آنتروپی استاندارد مطلق نیز ممکن می‌باشد ولی با توجه به امکان استفاده از یک مقیاس نسبی، هیچ نتیجه‌ای از آن عاید نمی‌شود.

۱۹-۱۳ با استفاده از داده‌های جدول ۱۹-۴، ΔG° واکنش‌های پیشنهادی زیر را محاسبه کنید.

$$SO_2(g) + H_2(g) \longrightarrow H_2S(g) + O_2(g)$$

$$SO_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow H_2S(g) + 2H_2O(l)$$

چه فراورده‌هایی را برای واکنش $SO_2(g)$ و $H_2(g)$ در $25°C$ پیش‌بینی می‌کنید؟

پاسخ

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_f H_2S - \Delta G^\circ_{\dot{c}C} SO_2$$

$$\Delta G^\circ = (1mol)(-33{,}0 kJ/mol) - (1mol) \times (-300{,}4 kJ/mol)$$

برای واکنش اول:

$$\Delta G^\circ = 267{,}4 kJ$$

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_f H_2S + 2\Delta G^\circ_f H_2O - \Delta G^\circ_f SO_2$$

$$\Delta G^\circ = (1mol)(-33{,}0 kJ/mol) + (2mol) \times (-237{,}2 kJ/mol) - (1mol)(-300{,}4 kJ/mol)$$

برای واکنش دوم:

$$\Delta G^\circ = -207{,}0 kJ$$

با توجه به مقدار ΔG°، واکنش دوم خودبه‌خود انجام می‌گیرد در صورتی که واکنش اول صورت نمی‌گیرد. بنابراین، محصول واکنش SO_2 و H_2 گاز H_2S و آب می‌باشد.

۱۹-۱۴ شیمیدانی ادعا می‌کند که واکنش زیر در $25°C$ صورت می‌گیرد:

$$SF_6(g) + 8HI(g) \longrightarrow H_2S(g) + 6HF(g) + 4I_2(g)$$

آیا این ادعا به‌طور نظری امکان‌پذیر است؟ با استفاده از داده‌های جدول ۱۹-۴ و دانستن این واقعیت که ΔG°_f

پاسخ

$$SF_6(g) + 8HI(g) \longrightarrow H_2S(g) + 6HF(g) + 4I_2(g)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_f H_2S + 6\Delta G^\circ_f HF - \Delta G^\circ_f SF_6 - 8\Delta G^\circ_f HI$$

$$\Delta G^\circ = (1mol)(-33{,}0 kJ/mol) + (6mol) \times (-270{,}7 kJ/mol) - (1mol)(-992 kJ/mol) - (8mol)(+1{,}3 kJ/mol)$$

$$\Delta G^\circ = -675{,}6 kJ$$

با توجه به مقدار ΔG° واکنش امکانپذیر است.

۱۹-۱۵ براساس معادلهٔ زیر (که در آن X برابر F یا Cl است) آیا $BF_۳(g)$ و $BCl_۳(g)$ هردو در ۲۵°C هیدرولیز می‌شوند؟

$$BX_۳ + ۳H_۲O(l) \longrightarrow H_۳BO_۳(aq) + ۳HX(aq)$$

مقادیر ΔG_f° مربوطه عبارت‌اند از: $H_۳BO_۳(aq)$، $-۹۶۳٫۳۲kJ/mol$؛ $HF(aq)$، $-۲۷۶٫۴۸kJ/mol$؛ $HCl(aq)$، $-۱۳۱٫۱۷kJ/mol$؛ $H_۲O(l)$، $-۲۳۷٫۱۹kJ/mol$؛ $BF_۳(g)$، $-۱۰۹۳٫۲۸kJ/mol$؛

پاسخ

$$BX_۳ + ۳H_۲O(l) \longrightarrow H_۳BO_۳(aq) + ۳HX(aq)$$
$$\Delta G^\circ = \Delta G_f^\circ H_۳BO_۳ + ۳\Delta G_f^\circ HX - \Delta G_f^\circ BX_۳ - ۳\Delta G_f^\circ H_۲O$$

برای $BF_۳$:

$$\Delta G^\circ = (۱mol)(-۹۶۳٫۳۲kJ/mol) + (۳mol) \times (-۲۷۶٫۴۸kJ/mol) - (۱mol)$$
$$\times (-۱۰۹۳٫۳۲kJ/mol) - (۳mol) \times (-۲۳۷٫۱۹kJ/mol)$$
$$\Delta G^\circ = +۱۲٫۰۹kJ$$

با توجه به مقدار ΔG° ترکیب $BF_۳$ خودبه‌خود هیدرولیز نمی‌شود و به‌جای آن ایجاد ترکیب‌های آبدار $H_۲O$، $BF_۳$ و $BF_۳ \cdot ۲H_۲O$ می‌کند.

برای $BCl_۳$:

$$\Delta G^\circ = (۱mol)(-۹۶۳٫۳kJ/mol) + (۳mol) \times (-۱۳۱٫۱۷kJ/mol) - (۱mol)$$
$$\times (-۳۷۹٫۰۷kJ/mol) - (۳mol)(-۲۳۷٫۱۹kJ/mol)$$
$$\Delta G^\circ = -۲۶۶٫۱۹kJ$$

هیدرولیز $BCl_۳$ در ۲۵°C خودبه‌خود انجام‌پذیر است.

۱۹-۱۶ ΔG_f° اکسیژن دی‌فلوئورید، $OF_۲(g)$ برابر $+۴۰٫۶kJ/mol$ است. **(الف)** آیا تهیهٔ $OF_۲(g)$ از عناصر مربوطهٔ آن در ۲۵°C یک واکنش خودبه‌خود است؟ **(ب)** ΔG_f° اوزون برابر $۱۶۳٫۴۳kJ/mol$ است. آیا به‌طور نظری تهیهٔ $OF_۲(g)$ در ۲۵°C از طریق واکنش زیر امکان‌پذیر است؟

$$۳F_۲(g) + O_۳(g) \longrightarrow ۳OF_۲(g)$$

پاسخ

(الف) با توجه به مقدار مثبت ΔG° واکنش تشکیل $OF_۲$ از عناصر اولیه، واکنش خودبه‌خود نیست.

(ب)

$$۳F_۲(g) + O_۳(g) \longrightarrow ۳OF_۲(g)$$

$$\Delta G^\circ = ۳\Delta G^\circ_f OF_۲ - \Delta G^\circ_f O_۳$$

$$\Delta G^\circ = (۳\text{mol})(+۴۰/۶\text{kJ/mol}) - (۱\text{mol}) \times (+۱۶۳/۴\text{kJ/mol})$$

$$\Delta G^\circ = -۴۱/۶\text{kJ}$$

با توجه به علامت منفی ΔG° تهیه $OF_۲$ از اوزون امکان‌پذیر است.

۱۹-۱۷ در واکنش زیر:

$$HCOOH(l) \longrightarrow CO(g) + H_۲O(l)$$

ΔH° برابر ۱۵/۷۹kJ و ΔS° برابر ۲۱۵/۲۷kJ/K است. ΔG° را محاسبه کنید. آیا تجزیهٔ فرمیک اسید،

پاسخ

$$HCOOH(l) \longrightarrow CO(g) + H_۲O(l)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\Delta G^\circ = +۱۵/۷۹\text{kJ} - (۲۹۸/۱۵\text{K}) \times (+۰/۲۱۵۲۷\text{kJ/K}) = -۴۸/۳۹\text{kJ}$$

ΔH° نامناسب تحت تأثیر ΔS° مناسب (افزایش آنتروپی) قرار می‌گیرد و مقدار ΔG° منفی می‌شود. این واکنش در مجاورت کاتالیزگر و نور خودبه‌خود انجام‌پذیر است.

۱۹-۱۸ در واکنش:

$$۲CHCl_۳(l) + O_۲(g) \longrightarrow ۲COCl_۲(g) + ۲HCl(g)$$

ΔH° برابر ۴۶۶kJ− و ΔS° برابر ۳۴۰J/K+ است. ΔG° را محاسبه کنید. آیا تشکیل گاز سمی فسژن،

پاسخ

$$۲CHCl_۳(l) + O_۲(g) \longrightarrow ۲COCl_۲(g) + ۲HCl(g)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\Delta G^\circ = -۳۶۶\text{kJ} - (۲۹۸/۱۵\text{K})(+۰/۳۴۰\text{kJ/K}) = -۴۶۷\text{kJ}$$

واکنش در $۲۵°C$ خودبه‌خود و به آهستگی انجام‌پذیر است. هنگامی که کلروفرم در معرض هوا و نور و آفتاب قرار گیرد، واکنش انجام‌پذیر خواهد بود.

۱۹-۱۹ در واکنش:

$$C_۲H_۴(g) + H_۲(g) \longrightarrow C_۲H_۶(g)$$

$\Delta H°$ برابر $-۱۳۶{,}۹۸kJ$ است. **(الف)** با استفاده از مقادیر جدول ۱۹-۴، $\Delta G°$ واکنش را محاسبه کنید؛ **(ب)** با استفاده از $\Delta G°$ و $\Delta H°$، $\Delta S°$ واکنش را محاسبه کنید؛ **(ج)** با استفاده از مقادیر $S°$ جدول ۱۹-۵، $\Delta S°$ واکنش را محاسبه کنید.

پاسخ

(الف)

$$C_۲H_۴(g) + H_۲(g) \longrightarrow C_۲H_۶(g)$$

$$\Delta G° = \Delta G_f^° C_۲H_۶ - \Delta G_f^° C_۲H_۴$$

$$\Delta G° = (۱mol)(-۳۲{,}۸۹kJ/mol) - (۱mol) \times (+۶۸{,}۱۲kJ/mol) = -۱۰۱{,}۰۱kJ$$

(ب)

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \Rightarrow \Delta S° = \frac{\Delta G° - \Delta H°}{T}$$

$$\Delta S° = \frac{(-۱۳۶{,}۹۸kJ) - (-۱۰۱{,}۰۱kJ)}{۲۹۸{,}۱۵K} = -۱۲۰{,}۶J/K$$

(ج)

$$\Delta S° = S°C_۲H_۶ - S°C_۲H_۴ - S°H_۲$$

$$\Delta S° = (۱mol)[۲۲۹{,}۵J/K.mol] - (۱mol) \times [۲۱۹{,}۵J/K.mol] - (۱mol)[۱۳۰{,}۶J/K.mol]$$

$$= -۱۲۰{,}۶J/K$$

۱۹-۲۰ در واکنش:

$$CO(g) + ۲H_۲(g) \longrightarrow CH_۳OH(l)$$

(الف) با استفاده از مقادیر جدول ۵-۱، $\Delta H°$ را محاسبه کنید؛ **(ب)** آنتروپی مطلق، $S°$، $CH_۳OH(l)$ برابر $۱۲۶{,}۷۸J/(k·mol)$است. با استفاده از این واقعیت تجربی و مقادیر جدول ۱۹-۵، $\Delta S°$ واکنش را محاسبه کنید؛ **(ج)** با استفاده از $\Delta H°$ و $\Delta S°$، $\Delta G°$ واکنش را محاسبه کنید؛ **(د)** با استفاده از مقدار $\Delta G°$ واکنش و مقدار $\Delta G_f^°$ مربوط به $CO(g)$ در جدول ۱۹-۴، انرژی آزاد تشکیل استاندارد $CH_۳OH(l)$

پاسخ

(الف)

$$CO(g) + ۲H_۲(g) \longrightarrow CH_۳OH(g)$$
$$\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ(CH_۳OH) - \Delta H_f^\circ(CO)$$
$$\Delta H^\circ = (۱mol)(-۲۳۸/۶kJ/mol) - (۱mol) \times (-۱۱۰/۵kJ/mol) = -۱۲۸/۱kJ$$

(ب)

$$\Delta S^\circ = S^\circ(CH_۳OH) - S^\circ(CO) - ۲S^\circ(H_۲)$$
$$\Delta S^\circ = (۱mol)[۱۲۶/۷۸J/K.mol] - (۱mol) \times [۱۹۷/۹J/K.mol] - (۲mol)[۱۳۰/۶J/K.mol]$$
$$= -۳۳۲/۳J/K$$

(ج)

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$
$$= -۱۲۸/۱kJ - (۲۹۸/۱۵K)(۰/۳۳۲J/K) = ۲۹/۰kJ$$

(د)

$$\Delta G^\circ = \Delta G_f^\circ(CH_۳OH) - \Delta G_f^\circ(CO)$$
$$-۲۹/۰kJ = \Delta G_f^\circ(CH_۳OH) - (۱mol) \times (-۱۳۷/۳kJ/mol)$$
$$\Delta G_f^\circ(CH_۳OH) = -۱۶۶/۳kJ$$

۲۱-۱۹ انرژی آزاد تشکیل استاندارد، ΔG_f°، مربوط به $PH_۳(g)$ چیست؟ برای $PH_۳(g)$: ΔH_f° برابر ۹/۲۵kJ/mol و S° برابر ۲۱۰/۰J/(K·mol) است. در حالت استاندارد، $P_۴(s)$، S° برابر ۱۷۷/۶J/(K·mol) و برای $H_۲(g)$، S° برابر ۱۳۰/۵J/(K·mol) است.

پاسخ

$$\frac{۱}{۴}P_۴(s) + \frac{۳}{۲}H_۲(g) \longrightarrow PH_۳(g)$$
$$\Delta S^\circ = S^\circ(PH_۳) - \frac{۱}{۴}S^\circ(P_۴) - \frac{۳}{۲}S^\circ(H_۲)$$
$$\Delta S^\circ = (۱mol)(۲۱۰/۰J/K.mol) - (۰/۲۵mol) \times (۱۷۷/۶J/K.mol)$$
$$- (۱/۵mol)(۱۳۰/۵J/K.mol)$$
$$= -۳۰/۲J/K$$

$$\Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\Delta G_f^\circ(\text{PH}_۳) = +۹/۲۵\text{kJ} - (۲۹۸/۱۵\text{K}) \times (-۰/۰۳۰۲\text{J/K}) = ۱۸/۲۵\text{kJ}$$

۱۹-۲۲ آنتالپی تشکیل استاندارد، ΔH_f°، $CS_۲(l)$ برابر $۸۷/۹\text{kJ/mol}$ است. آنتروپی مطلق، S°، مربوط به C (گرافیت) $۵/۶۹\text{J/(K·mol)}$ و مربوط به S (گوگرد راست‌گوشه) برابر $۳۱/۹\text{J/(K·mol)}$، و برای $CS_۲(l)$، $۱۵۱/۰\text{J/(K·mol)}$ است. انرژی آزاد تشکیل استاندارد، ΔG_f°، مربوط به $CS_۲(l)$ را محاسبه کنید.

پاسخ

$$C_{(\text{گرافیت})} + ۲S_{(\text{رومبیک})} \longrightarrow CS_۲(l)$$

$$\Delta H_f^\circ = +۸۷/۹\text{kJ}$$

$$\Delta S^\circ = S^\circ(CS_۲) - S^\circ(C) - ۲S^\circ(S)$$

$$\Delta S^\circ = (۱\text{mol})(۱۵۱/۰\,\text{J/K.mol}) - (۱\text{mol}) \times (۵/۶۹\text{J/K.mol}) - (۲\text{mol})(۳۱/۹\text{J/K.mol})$$

$$= +۸۱/۵\text{J/K}$$

$$\Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\Delta G_f^\circ(CS_۲) = +۸۷/۹\text{kJ} - (۲۹۸/۱۵\text{K}) \times (+۰/۰۸۱۵\text{J/K}) = +۶۳/۶\text{J/K}$$

۱۹-۲۳ در واکنش:

$$PCl_۵(g) \longrightarrow PCl_۳(g) + Cl_۲(g)$$

در $۲۵^\circ C$، ΔH° برابر $+۹۲/۵\text{kJ}$ و ΔS° برابر ۱۸۲J/K است. **(الف)** مقدار ΔG° را در $۲۵^\circ C$ محاسبه کنید. آیا واکنش در این دما خودبه‌خود است؟ **(ب)** فرض کنید ΔH و ΔS با تغییرات دما ثابت هستند و

پاسخ

(الف)

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\Delta G^\circ = +۹۲/۵\text{kJ} - (۲۹۸/۱۵\text{K})(+۰/۱۸۲\text{kJ/K}) = +۳۸/۳\text{kJ}$$

این واکنش در $۲۵^\circ C$ خودبه‌خود انجام نمی‌گیرد.

(ب)

$$\Delta G^\circ = +۹۲/۵\text{kJ} - (۵۷۳\text{K})(۰/۱۸۲\text{kJ/K}) = -۱۱۰۸\text{kJ}$$

این واکنش در $۳۰۰^\circ C$ خودبه‌خود انجام‌پذیر است.

۱۹-۲۴ در واکنش:

$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

در ۲۵°C، ΔH° برابر ۱۷۸kJ و ΔS° برابر ۱۶۰J/K است. **(الف)** مقدار ΔG° واکنش را در ۲۵°C محاسبه کنید. آیا واکنش در این دما خودبه‌خود است؟ **(ب)** فرض کنید ΔH و ΔS با تغییرات دما ثابت هستند و مقدار ΔG° واکنش را در ۱۰۰۰°C محاسبه کنید. آیا واکنش در این دما خودبه‌خود است؟

پاسخ

(الف)

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\Delta G^\circ = +۱۷۸\text{kJ} - (۲۹۸/۱۵\text{K})(+۰/۱۶۰\text{kJ/K}) = +۱۳۰\text{kJ}$$

با توجه به مثبت بودن ΔG° واکنش موردنظر در ۲۵°C خودبه‌خود انجام‌پذیر نیست.

(ب)

$$\Delta G^\circ = +۱۷۸\text{kJ} - (۱۲۷۳\text{K})(۰/۱۶۰\text{kJ/K}) = -۲۶\text{kJ}$$

واکنش در ۱۰۰۰°C خودبه‌خود انجام‌پذیر است.

۱۹-۲۵ دمای جوش نرمال آمونیاک، $NH_3(l)$ را محاسبه کنید. ΔH و ΔS تبخیر به‌ترتیب عبارت‌اند از: ۲۳/۳kJ/mol و +۹۷/۲J/(K · mol).

پاسخ

$$NH_3(l) \longrightarrow NH_3(g)$$

$$\Delta H^\circ = +۲۳/۳\text{kJ}$$

در دمای جوش ΔG° برابر صفر است، بنابراین:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$۰ = +۲۳/۳\text{kJ} - T(+۰/۰۹۷۲\text{kJ/K}) \Rightarrow T = -۳۳/۴^\circ$$

۱۹-۲۶ دمای جوش نرمال آمونیاک، n-هگزان، $C_6H_{14}(l)$ را محاسبه کنید. ΔH و ΔS تبخیر به ترتیب عبارت‌اند از ۲۹/۶kJ/mol و ۸۶/۵J/(K-mol).

پاسخ

$$C_6H_{14}(l) \longrightarrow C_6H_{14}(g)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$۰ = +۲۹/۶\text{kJ} - T(۰/۰۸۶۵\text{kJ/K}) \Rightarrow T = ۶۹/۱^\circ$$

۱۹-۲۷ با استفاده از واکنش:

$$SO_۲(g) + Cl_۲(g) \longrightarrow SO_۲Cl_۲(l)$$

آنتروپی مطلق، S°، $SO_۲Cl_۲(l)$ را به‌دست آورید. برای $SO_۲Cl_۲(l)$، ΔH_f° برابر $-۳۱۳/۸ kJ/mol$ است.

پاسخ

$$\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ(SO_۲Cl_۲) - \Delta H_f^\circ(SO_۲)$$
$$\Delta H^\circ = (۱mol)(-۳۸۹/۱kJ/mol) - (۱mol) \times (-۳۰۰/۳۷kJ/mol) = -۱۳/۴kJ$$
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$
$$-۱۳/۴kJ = -۹۲/۲kJ - (۲۹۸K)\Delta S^\circ$$
$$\Delta S^\circ = -۲۶۴J/K$$
$$\Delta S^\circ = S^\circ(SO_۲Cl_۲) - S^\circ(SO_۲) - S^\circ(Cl_۲)$$
$$-۲۶۴J/K = S^\circ(SO_۲Cl_۲) - (۱mol) \times (۲۴۸/۵J/K.mol) - (۱mol)(۲۲۳J/K.mol)$$
$$\Rightarrow S^\circ(SO_۲Cl_۲)$$
$$= ۲۰۸J/K$$

۱۹-۲۸ برای $HgBr_۲(s)$، ΔH_f° برابر $-۱۶۹/۵kJ/mol$ و ΔG_f° برابر $-۱۶۲/۳kJ/mol$ است. آنتروپی مطلق $Hg(l)$ و $Br_۲(l)$ در جدول ۱۹-۵ آمده است. S°، مربوط به $HgBr_۲(s)$ چقدر است؟

پاسخ

$$Hg(l) + Br_۲(l) \longrightarrow HgBr_۲(s)$$
$$\Delta H_f^\circ = -۱۶۹/۵kJ$$
$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} = \frac{-۱۶۹/۵kJ - (-۱۶۲/۳kJ)}{۲۹۸K} = -۲۴/۲J/K$$
$$\Delta S^\circ = S^\circ(HgBr_۲) - S^\circ(Hg) - S^\circ(Br_۲)$$
$$-۲۴/۲J/K = S^\circ(HgBr_۲) - (۱mol) \times (۷۷/۴J/K.mol) - (۱mol)(۱۵۲/۳J/K.mol)$$
$$S^\circ(HgBr_۲) = ۲۰۵/۵J/K$$

۱۹-۲۹ سوختن سیانوژن، $C_۲N_۲(g)$، در اکسیژن منجر به تشکیل $CO_۲(g)$ و $N_۲(g)$ و شعلهٔ داغی می‌شود. برای $C_۲N_۲(g)$، ΔG_f° برابر $+۲۹۶/۲۷kJ/mol$ و S° برابر $۲۴۲/۰۹J/(K\cdot mol)$ است. با استفاده از این داده‌ها و مقادیر موجود در جدول‌های ۱۹-۴ و ۱۹-۵ مقدار ΔH° واکنش را در $۲۵^\circ C$ محاسبه کنید.

پاسخ

$$C_2N_2(g) + 2O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + N_2(g)$$

$$\Delta G^\circ = (2\text{mol})(-394{,}38\text{kJ/mol}) - (1\text{mol}) \times (+296{,}27\text{kJ/mol}) = -1085{,}03\text{kJ}$$

$$\Delta S^\circ = (2\text{mol})(213{,}6\text{J/K.mol}) + (1\text{mol}) \times (191{,}5\text{J/K.mol}) - (1\text{mol})(242{,}09\text{J/K.mol})$$

$$- (2\text{mol})(205{,}03\text{J/K.mol}) = -33{,}45\text{J/K} = -0{,}03345\text{kJ/K}$$

$$\Delta H^\circ = \Delta G^\circ - T\Delta S^\circ = -1085{,}03\text{kJ} + (298{,}15\text{K})(-0{,}03345\text{kJ/K})$$

$$= 1095{,}00\text{kJ}$$

۱۹-۳۰ ΔG° تبخیر برم در ۲۵°C برابر ۳٫۱۴kJ+ است.

$$Br_2(l) \rightleftharpoons Br_2(g)$$

آنتروپی مطلق، S°، $Br_2(g)$ در ۲۵°C برابر ۲۴۵٫۳J/(K·mol) و برای $Br_2(l)$ برابر ۱۵۲٫۳J/(K·mol) است. مقدار آنتالپی تبخیر برم را در ۲۵°C محاسبه کنید.

پاسخ

$$Br_2(l) \longrightarrow Br_2(g)$$

$$\Delta S^\circ = S^\circ[Br_2(g)] - S^\circ[Br_2(l)] = (1\text{mol})$$

$$\times (245{,}3\text{J/K.mol}) - (1\text{mol})(152{,}3\text{J/K.mol}) = +93{,}0\text{J/K} = 0{,}0930\text{kJ/K}$$

$$\Delta H^\circ = \Delta G^\circ - T\Delta S^\circ = +3{,}14\text{kJ} + (298{,}15\text{K})(0{,}0930\text{kJ/K})$$

$$\Delta H^\circ = +30{,}8\text{kJ}$$

انرژی آزاد گیبس و تعادل

۱۹-۳۱ با استفاده از مقادیر داده‌شده در مسئله ۱۹-۳۰ مقدار K_p تبخیر برم را در ۲۵°C محاسبه کنید. فشار بخار برم در ۲۵°C چقدر است؟

پاسخ

$$\log K_p = -\frac{\Delta G^\circ}{2{,}303RT}$$

$$\log K_p = \frac{-3{,}140\text{J/mol}}{(2{,}303)(8{,}314\text{J/K.mol})(298{,}15\text{K})} = -0{,}550$$

$$K_p = 0{,}282 \qquad P = 0{,}282\ \text{اتمسفر}$$

۱۹-۳۲ ΔG° تبخیر آب در ۲۵°C برابر ۸٫۵۸kJ است.

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$$

مقدار K_p تبخیر آب را در ۲۵°C محاسبه کنید. فشار بخار آب در ۲۵°C چقدراست؟

پاسخ

$$\log K_p = \frac{-۸۵۸۰\ J/mol}{(۲٫۳۰۳)(۸٫۳۱۴J/K.mol)(۲۹۸٫۱۵K)} = -۱٫۵۰۳۰$$

$K_p = ۰٫۰۳۱۴ \quad P = ۰٫۰۳۱۴$ اتمسفر

۱۹-۳۳ مقدار ΔG_f° برابر $ZnCO_3(s)$ برابر ۷۳۱٫۳۶kJ/mol− است. با استفاده از این واقعیت تجربی و مقادیر جدول ۱۹-۴، K_p واکنش زیر را تعیین کنید:

$$ZnCO_3(s) \rightleftharpoons ZnO(s) + CO_2(g)$$

پاسخ

$$ZnCO_3(s) \rightleftharpoons ZnO(s) + CO_2(g)$$

$$\Delta G^\circ = (۱mol)(-۳۱۸٫۱۹kJ/mol) + (۱mol) \times (-۳۹۴٫۳۶kJ/mol) - (۱mol) \times (-۷۳۱٫۳۶kJ/mol) = +۱۸٫۷۹kJ$$

$$\log K_p = \frac{-\Delta G^\circ}{۵٫۷۰۹kJ/mol} = \frac{-۱۸٫۷۹kJ/mol}{۵٫۷۰۹kJ/mol} = -۳٫۲۹۱$$

$$K_p = ۵٫۱۲ \times ۱۰^{-۴}$$

۱۹-۳۴ مقدار ΔG_f° برای $SO_3(g)$ برابر ۳۷۰٫۳۷kJ/mol− است. با استفاده از این واقعیت تجربی و مقادیر جدول ۱۹-۴، K_p واکنش زیر را تعیین کنید:

$$SO_2(g) + NO_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g) + NO(g)$$

پاسخ

$$SO_2(g) + NO2(g) \rightleftharpoons SO_3(g) + NO(g)$$

$$\Delta G^\circ = (۱mol)(-۳۷۰٫۳۷kJ/mol) + (۱mol)(+۸۶٫۶۹kJ/mol) - (۱mol)(-۳۰۰٫۳۷kJ/mol) - (۱mol)(+۵۱٫۸۴kJ/mol) = -۳۵٫۱۵kJ$$

$$\log K_p = \frac{-\Delta G^\circ}{۵/۷۰۹\text{kJ/mol}} = \frac{+۳۵/۱۵\text{kJ/mol}}{۵/۷۰۹\text{kJ/mol}} = +۶/۱۵۷$$

$$K_p = ۱/۴۴ \times ۱۰^{۶}$$

۱۹-۳۵ ΔG_f° اوره، $CO(NH_2)_2(s)$، برابر $-۱۹۷/۱۵\text{kJ/mol}$ است. با استفاده از این واقعیت تجربی و مقادیر جدول ۱۹-۴، K_p واکنش زیر را تعیین کنید:

$$CO_2(g) + ۲NH_3(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CO(NH_2)_2(s)$$

پاسخ

$$\Delta G^\circ = (۱\text{mol})(-۲۲۸/۶۱\text{kJ/mol}) + (۱\text{mol}) \times (-۱۹۷/۱۵\text{kJ/mol})$$
$$- (۱\text{mol})(-۳۹۴/۳۸\text{kJ/mol})$$
$$- (۲\text{mol})(-۱۶/۷\text{kJ/mol}) = +۲/۰۲\text{kJ}$$

$$\log K_p = \frac{-\Delta G^\circ}{۵/۷۰۹\text{kJ/mol}} = \frac{-۲/۰۲\text{kJ/mol}}{۵/۷۰۹\text{kJ/mol}} = -۰/۳۵۴$$

$$K_p = ۰/۴۴۳$$

۱۹-۳۶ در واکنش:

$$Br_2(l) + Cl_2(g) \rightleftharpoons ۲BrCl(g)$$

ΔG° برابر $-۱/۸۰\text{kJ}$ است. K_p واکنش چقدر است؟

پاسخ

$$\log K_p = \frac{-\Delta G^\circ}{۵/۷۰۹\text{kJ/mol}} = \frac{-(-۱/۸۰\text{kJ/mol})}{۵/۷۰۹\text{kJ/mol}} = ۰/۳۱۵$$

$$K_p = ۲/۰۷$$

۱۹-۳۷ در واکنش:

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

K_p در $۲۵°C$ برابر $۱/۸ \times ۱۰^{-۷}$ اتمسفر است. ΔG° واکنش چقدر است.

پاسخ

$$\Delta G^\circ = -(۵/۷۰۹\text{kJ/mol})(\log ۱/۸ \times ۱۰^{-۷}) = +۳۹\text{kJ/mol}$$

۱۹-۳۸ K_p واکنش زیر در $۲۵^\circ C$ برابر $۱٫۱۰۸atm$ است:

$$NH_۴HS(s) \rightleftharpoons NH_۳(g) + H_۲S(g)$$

با استفاده از این واقعیت تجربی و مقادیر جدول ۱۹-۴ مقدار ΔG°_f برای $NH_۴HS(s)$ را محاسبه کنید.

$$HC_۲H_۳O_۲(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + C_۲H_۳O_۲^-(aq)$$

پاسخ

$$\Delta G^\circ = -(۵٫۷۰۹kJ/mol)(\log ۰٫۱۰۸) = +۵٫۲۵kJ/mol$$
$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_f(NH_۳) + \Delta G^\circ_f(H_۲S) - \Delta G^\circ_f(NH_۴HS)$$
$$۵٫۵۲kJ = (۱mol)(-۱۶٫۷kJ/mol) + (۱mol) \times (-۳۳٫۰kJ/mol) - (۱mol)\Delta G^\circ_f(NH_۴HS)$$
$$\Delta G^\circ_f(NH_۴HS) = -۵۵٫۲kJ/mol$$

۱۹-۳۹ برای تعادل:

$$HC_۲H_۳O_۲(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + C_۲H_۳O_۲^-(aq)$$

K_a در $۲۵^\circ C$ برابر $۱٫۸ \times ۱۰^{-۵}$ است. ΔG° این واکنش در $۲۵^\circ C$ چقدر است؟

پاسخ

$$\Delta G^\circ = -(۵٫۷۰۹kJ/mol)(\log ۱٫۸ \times ۱۰^{-۵}) = +۲۷kJ/mol$$

۱۹-۴۰ در واکنش:

$$H^+(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons H_۲O$$

در $۲۵^\circ C$، ΔH° برابر $۵۵٫۹kJ-$ و ΔS° برابر $۸۰٫۴J/K+$ است. مقدار ΔG° و مقدار K_w واکنش زیر را در $۲۵^\circ C$ محاسبه کنید:

$$H_۲O \rightleftharpoons H^+(aq) + OH^-(aq)$$

پاسخ

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$
$$\Delta G^\circ = -۵۵٫۹kJ - (۲۹۸K)(۰٫۰۸۰۴kJ/K) = -۷۹٫۹kJ$$

ΔG° واکنش معکوس برابر $+۷۹,۹\text{kJ}$ است.

$$\log K_w = \frac{-\Delta G^\circ}{۲,۳۰۳RT} = \frac{-۷۹,۹\text{kJ/mol}}{۵,۷۰۹\text{kJ/mol}} = -۱۴,۰ \Rightarrow K_w = ۱,۰ \times ۱۰^{-۱۴}$$

۱۹-۴۱ در واکنش:

$$N_۲(g) + O_۲(g) \rightleftharpoons ۲NO(g)$$

K_p در ۲۰۰۰K برابر $۴,۰۸ \times ۱۰^{-۴}$ و در ۲۵۰۰K برابر $۳,۶۰ \times ۱۰^{-۳}$ است. **(الف)** ΔH° این واکنش در محدودهٔ دمایی گفته‌شده چقدر است؟ **(ب)** مقدار K_p واکنش در ۲۲۵۰K چقدر است؟

پاسخ

(الف)

$$\log \frac{K_۲}{K_۱} = \frac{\Delta H^\circ}{۲,۳۰۳R} \times \frac{T_۲ - T_۱}{T_۱ \times T_۲}$$

$$\log \frac{۳,۶۰ \times ۱۰^{-۳}}{۴,۰۸ \times ۱۰^{-۴}} = \frac{\Delta H^\circ}{۲,۳۰۳(۸,۳۱۴\text{J/K.mol})} \times \frac{۲۵۰۰\text{K} - ۲۰۰۰\text{K}}{(۲۰۰۰\text{K})(۲۵۰۰\text{K})}$$

$$\Delta H^\circ = +۱,۸۱ \times ۱۰^۵\text{J/mol} = +۱۸۱\text{kJ/mol}$$

(ب) با فرض اینکه $T_۱$ و $T_۲$ به‌ترتیب برابر ۲۰۰۰K و ۲۲۵۰K و $K_۱$ برابر $۴,۰۸ \times ۱۰^{-۴}$ باشد، مقدار $K_۲$ برابر است با:

$$\log \frac{K_۲}{۴,۰۸ \times ۱۰^{-۴}} = \frac{۱۸۱,۰۰۰\text{J/mol}}{۲,۳۰۳(۸,۳۱۴\text{J/K.mol})} \times \frac{۲۲۵۰\text{K} - ۲۰۰۰\text{K}}{(۲۰۰۰\text{K})(۲۲۵۰\text{K})}$$

$$\log \frac{K_۲}{۴,۰۸ \times ۱۰^{-۴}} = ۰,۵۲۵۲$$

$$K_۲ = ۱,۳۷ \times ۱۰^{-۳}$$

۱۹-۴۲ در واکنش:

$$NiO(s) + CO(g) \rightleftharpoons Ni(s) + CO_۲(g)$$

K_p در ۹۳۶K برابر $۴,۵۴ \times ۱۰^{-۴}$ و در ۱۱۲۵K برابر $۱,۵۸ \times ۱۰^{-۳}$ است. **(الف)** ΔH° این واکنش در محدودهٔ دمایی گفته‌شده چقدر است؟ **(ب)** مقدار K_p واکنش در ۱۰۵۰K چقدر است؟

پاسخ

(الف)

$$\log \frac{۱,۵۸ \times ۱۰^{-۳}}{۴,۵۴ \times ۱۰^{-۴}} = \frac{\Delta H^\circ}{۲,۳۰۳(۸,۳۱۴\text{J/K.mol})} \times \frac{۱۱۲۵\text{K} - ۹۳۶\text{K}}{(۹۳۶\text{K})(۱۱۲۵\text{K})} = ۰,۳۵۰$$

$\Delta H^\circ = +۵/۷۸ \times ۱۰^۴ \text{J/mol}$

(ب) با فرض اینکه $T_۱$ و $T_۲$ به‌ترتیب برابر ۹۳۶K و ۱۰۵۰K و $K_۱$ برابر $۵/۵۴ \times ۱۰^{-۴}$ باشد

$$\log \frac{K_۲}{۴/۵۴ \times ۱۰^{-۴}} = \frac{۵۷۸۰۰ \text{J/mol}}{۲/۳۰۳(۸/۳۱۴ \text{J/K.mol})} \times \frac{۱۰۵۰\text{K} - ۹۳۶\text{K}}{(۹۳۶\text{K})(۱۰۵۰\text{K})}$$

$K_۲ = ۱/۰۲ \times ۱۰^{-۳}$

۴۳-۱۹ در واکنش

$$N_2(g) + ۳H_2(g) \rightleftharpoons ۲NH_3(g)$$

K_p در ۴۰۰°C برابر $۱/۶ \times ۱۰^{-۴}$ و ΔH° در دمای حدود ۴۰۰°C برابر ۳۲/۶kJ− است. K_p این واکنش در ۴۵۰°C چقدر است؟

پاسخ اگر $T_۱ = ۶۷۳K$، $T_۲ = ۷۲۳K$ و $K_۱ = ۱/۶ \times ۱۰^{-۴}$ باشد، مقدار $K_۲$ برابر است با:

$$\log \frac{K_۲}{۱/۶ \times ۱۰^{-۴}} = \frac{-۳۲,۶۰۰ \text{J/mol}}{۲/۳۰۳(۸/۳۱۴ \text{J/K.mol})} \times \frac{۷۲۳\text{K} - ۶۷۳\text{K}}{(۶۷۳\text{K})(۷۲۳\text{K})} = -۰/۱۷۵$$

$K_۲ = ۱۰۱ \times ۱۰^{-۴}$

۴۴-۱۹ در واکنش

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons ۲HI(g)$$

K_p در ۴۲۵°C برابر ۵۴/۵، و ΔH° واکنش از دمای ۳۰۰°C تا ۴۰۰°C برابر ۱۴/۵kJ − است. K_p این واکنش در ۳۵۰°C چقدر است؟

پاسخ اگر $T_۱$ و $T_۲$ به‌ترتیب برابر ۶۲۳K و ۶۹۸K و $K_۲$ برابر ۵۴/۵ باشد مقدار $K_۱$ برابر است با:

$$\log \frac{۵۴/۵}{K_۱} = \frac{۱۴۵۰۰ \text{J/mol}}{۲/۳۰۳(۸/۳۱۴ \text{J/K.mol})} \times \frac{۶۹۸\text{K} - ۶۲۳\text{K}}{(۶۲۳\text{K})(۶۹۸\text{K})} = -۰/۱۳۱$$

$K_۱ = ۷۳/۶$

مسئله‌های طبقه‌بندی‌نشده

۴۵-۱۹ از سوختن ۱/۰۰۰g سیکلوهگزان، $C_6H_{12}(l)$، در یک بمب گرماسنج (در حجم ثابت) ۴۶/۴۸kJ گرما در ۲۵°C آزاد می‌شود. فراورده‌های این واکنش عبارت‌اند از $CO_2(g)$ و $H_2O(l)$. وزن مولکولی سیکلوهگزان برابر ۸۴/۱۶ است. **(الف)** ΔE سوختن ۱/۰۰۰ مول سیکلوهگزان چقدر است؟ **(ب)** معادلهٔ

شیمیایی واکنش را بنویسید. ΔH° سوختن چقدر است؟ (ج) با استفاده از مقادیر جدول ۵-۱ آنتالپی تشکیل سیکلوهگزان را محاسبه کنید.

پاسخ

(الف)

$$\Delta \mathscr{E}^\circ = \frac{-۴۶/۴۸\text{kJ/g}}{۸۴/۱۶\text{j/mol}} = -۳۹۱۲\text{kJ/mol}$$

(ب)

$$C_۶H_{۱۲}(l) + ۹O_۲(g) \longrightarrow ۶CO_۲(g) + ۶H_۲O(l)$$

$$\Delta n = -۳\text{mol}$$

$$\Delta H^\circ = \Delta \mathscr{E}^\circ + (\Delta n)RT$$

$$\Delta H^\circ = -۳۹۱۲\text{kJ} + (-۳\text{mol}) \times [۸/۳۱۴ \times ۱۰^{-۳}\text{kJ/(K.mol)}](۲۹۸/۱۵\text{K})$$

$$= -۳۹۱۹\text{kJ}$$

(ج)

$$\Delta H^\circ = ۶\Delta H_f^\circ(CO_۲) + ۶\Delta H_f^\circ(H_۲O) - \Delta H_f^\circ(C_۶H_{۱۲})$$

$$-۳۹۱۹\text{kJ} = (۶\text{mol})(-۳۹۳/۵\text{kJ/mol}) + (۶\text{mol}) \times (-۲۸۵/۹\text{kJ/mol}) - (۱\text{mol})\Delta H_f^\circ(C_۶H_{۱۲})$$

$$\Delta H_f^\circ(C_۶H_{۱۲}) = -۱۵۷\text{kJ/mol}$$

۱۹-۴۶ علامت انرژی آزاد تشکیل استاندارد تمام اکسیدهای نیتروژن مثبت است. این واقعیت تجربی در موارد زیر چه کاربردهایی دارد؟ **(الف)** تهیهٔ اکسیدها از نیتروژن و اکسیژن در ۲۵°C و **(ب)** فراورده‌های سوختن یک ترکیب نیتروژن‌دار در اکسیژن.

پاسخ

(الف) واکنش بین نیتروژن و اکسیژن در دمای ۲۵°C، خودبه‌خود انجام‌پذیر نیست.

(ب) از احتراق ترکیب‌های نیتروژن‌دار در اکسیژن در ۲۵°C ایجاد $N_۲$ با $\Delta G_f^\circ = ۰$ می‌شود و اکسید نیتروژن با ΔG° مثبت تشکیل نمی‌شود.

۱۹-۴۷ در واکنش:

$$۲Li(s) + H_۲(g) \longrightarrow ۲LiH(s)$$

در ۲۵°C، ΔH° برابر ۱۸۰/۸kJ− و ΔS° برابر ۱۳۷/۲J/K− است. **(الف)** مقدار ΔG° واکنش را در ۲۵°C محاسبه کنید. آیا واکنش در این دما خودبه‌خود است؟ **(ب)** فرض کنید ΔH و ΔS در اثر تغییر دما ثابت هستند و مقدار ΔG واکنش را در ۱۲۰۰°C محاسبه کنید. آیا واکنش در این دما خودبه‌خود است؟

پاسخ

(الف)

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\Delta G^\circ = ۱۸۰/۸\text{kJ} - (۲۹۸/۱۵\text{K})(-۰/۱۳۷۳\text{kJ/K}) = ۰ - ۱۳۹/۹\text{kJ}$$

(ب) با توجه به علامت ΔG° این واکنش در ۲۵°C خودبه‌خود انجام‌پذیر است.

$$\Delta G^\circ = -۱۸۰/۸\text{kJ} - (۱۴۷۳\text{K})(-۰/۱۳۷۳\text{kJ/K}) = +۲۱/۴\text{kJ}$$

با توجه به علامت مثبت ΔG° این واکنش در ۱۲۰۰°C خودبه‌خود انجام‌پذیر نیست.

۱۹-۴۸ گرافیت حالت استاندارد کربن است، و S° مربوط به گرافیت برابر ۵/۶۹۴J/(K·mol) است. برای الماس، ΔH_f° برابر +۱/۸۹۵kJ/mol و ΔG_f° برابر +۲/۸۶۶kJ/mol است. آنتروپی مطلق، S°، الماس چقدر است؟ کدام شکل کربن نظم بیشتری دارد؟

پاسخ با توجه به اینکه گرافیت حالت استاندارد کربن می‌باشند آنتالپی تشکیل استاندارد و انرژی آزاد استاندارد آن صفر می‌باشد. بنابراین برای تبدیل گرافیت به الماس $\Delta H^\circ = +۱/۸۹۵\text{kJ}$ و $\Delta S^\circ = +۲/۸۶۶\text{kJ}$ می‌باشد

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} = \frac{۱۸۹۵\text{J} - ۲۸۶۶\text{J}}{۲۹۸/۱۵\text{K}} = -۳/۲۵۷\text{J/K}$$

$$\Delta S^\circ = S^\circ(\text{dimond}) - S^\circ$$

$$-۳/۲۵۷\text{J/K} = (۱\text{mol})S^\circ(\text{dimond}) - (۱\text{mol}) \times [۵/۶۹۴\text{J/(K.mol)}]$$

$$S^\circ(\text{dimond}) = ۲/۴۷\text{J/K.mol}$$

بلور الماس نظم بیشتری دارد زیرا آنتروپی مطلق آن کمتر از گرافیت است.

۱۹-۴۹ در واکنش

$$۲Ag_۲O_۲(s) \rightleftharpoons ۴Ag(s) + O_۲(g)$$

در ۲۵°C، ΔH° برابر +۶۱/۱۸kJ است. آنتروپی مطلق استاندارد واکنش‌دهنده‌ها در ۲۵°C عبارت است از: $Ag_۲O(s)$، ۱۲۱/۷۱J/(K·mol)؛ Ag(s)، ۴۲/۷۲J/(K·mol)؛ $O_۲(g)$، ۲۰۵/۰۳J/(K·mol). **(الف)** مقدار ΔG° واکنش را در ۲۵°C محاسبه کنید؛ **(ب)** مقدار K_p این تجزیه را در ۲۵°C محاسبه کنید.

پاسخ

(الف)

$$۲Ag_۲O(s) \rightleftharpoons ۴Ag + O_۲(g)$$

$$\Delta H^\circ = +۶۱/۱۸\text{kJ}$$

$\Delta S^\circ = ۴S^\circ(\mathrm{Ag}) + S^\circ(\mathrm{O_۲}) - ۲S^\circ(\mathrm{Ag_۲O})$

$\Delta S^\circ = (۴\mathrm{mol})[۴۲/۷۲\mathrm{J/(K.mol)}] + (۱\mathrm{mol}) \times [۲۰۵/۰۳\mathrm{J/(K.mol)}] - (۲\mathrm{mol})$

$\times [۱۲۱/۷۱\mathrm{J/(K.mol)}] = +۱۳۲/۴۹\mathrm{J/K}$

$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$

$= +۶۱/۱۸\mathrm{kJ} - (۲۹۸/۱۵\mathrm{K})[۰/۱۳۲۴۹\mathrm{J/(K.mol)}]$

$= +۲۱/۶۸\mathrm{kJ}$

(ب)

$$\log K_p = -\frac{\Delta G^\circ}{۲/۳۰۳RT} = -\frac{+۲۱/۶۸\mathrm{kJ}}{۵/۷۰۹\mathrm{kJ}} = -۳/۷۹۷۵$$

$K_p = ۱/۵۹۴ \times ۱۰^{-۴}$

۱۹-۵۰ در واکنش:

$۲\mathrm{ONCl(g)} \rightleftharpoons ۲\mathrm{NO(g)} + \mathrm{Cl_۲(g)}$

K_p در $۵۰۰\mathrm{K}$ برابر $۱/۸ \times ۱۰^{-۲}\mathrm{atm}$ و در $۵۸۵\mathrm{K}$ برابر $۰/۳۷\mathrm{atm}$ است. **(الف)** ΔH° این واکنش در محدودهٔ دمایی گفته‌شده چقدر است؟ **(ب)** مقدار K_p واکنش در $۵۵۰\mathrm{K}$ چقدر است؟

پاسخ

(الف)

$T_۱ = ۵۰۰\mathrm{K}, \mathrm{K_۱} = ۱/۸ \times ۱۰^{-۲}$

$T_۲ = ۵۸۵, \ \mathrm{K_۲} = ۳/۷ \times ۱۰^{-۲}$

$$\log\frac{K_۲}{K_۱} = \frac{\Delta H^\circ}{۲/۳۰۳R} \times \frac{T_۲ - T_۱}{T_۱T_۲}$$

$$\log\frac{۳/۷ \times ۱۰^{-۲}}{۱/۸ \times ۱۰^{-۲}} = \frac{\Delta H^\circ}{۲/۳۰۳[۸/۳۱۴\mathrm{J/(K.mol)}]} \times \frac{(۵۸۵\mathrm{K} - ۵۰۰\mathrm{K})}{(۵۰۰\mathrm{K})(۵۸۵\mathrm{K})}$$

$\Delta H^\circ = ۸/۶۵ \times ۱۰^{۴}\mathrm{J/mol} = ۸۶/۵\mathrm{kJ/mol}$

(ب) اگر فرض کنیم

$T_۱ = ۵۰۰\mathrm{K}, \ K_۱ = ۱/۸ \times ۱۰^{-۲}$

$T_۲ = ۵۵۰\mathrm{K}, \ K_۲ = ?$

$$\log\frac{K_۲}{۱/۸ \times ۱۰^{-۲}} = \frac{۸/۶۴ \times ۱۰^{۴}\mathrm{J/mol}}{۲/۳۰۳[۸/۳۱۴\mathrm{J/(K.mol)}]} \times \frac{(۵۵۰\mathrm{K} - ۵۰۰\mathrm{K})}{(۵۰۰\mathrm{K})(۵۵۰\mathrm{K})}$$

$K_۲ = ۰/۱۱۹$

۲۰

الکتروشیمی

حل مسئله‌ها

رسانش

۱-۲۰ مکانیسم رسانش فلزی و رسانش الکترولیتی را توصیف کنید.

پاسخ در رسانش فلزی الکترون‌های موجود در بلور فلزی سبب هدایت بار الکتریکی می‌شوند. در رسانش الکترولیتی، یون‌های متحرک موجود در نمک مذاب یا محلول حامل بار هستند. هدایت الکترولیتی شامل واکنش‌های الکترودی نیز هست (اکسایش در آند و کاهش در کاتد).

۲-۲۰ اثر افزایش دما بر رسانندگی فلزات و رسانندگی محلول یک الکترولیت چیست؟ علت مقاومت در برابر جریان الکتریسیته را در این دو نوع رسانا بررسی کنید.

پاسخ در اثر گرم کردن فلز، ارتعاشات اتم‌های آن در حول موقعیت‌شان در ساختار بلوری با جریان الکترون‌ها تداخل می‌کند، در نتیجه مقاومت الکتریکی افزایش و هدایت الکتریکی کاهش می‌یابد. در یک محلول الکترولیت یا الکترولیت محلول مذاب، گرما باعث کاهش ویسکوزیته (گرانروی) و در نتیجه افزایش تحرک یون‌ها می‌شود، بنابراین، مقاومت کاهش و هدایت محلول افزایش می‌یابد.

۳-۲۰ در یک پیل الکترولیتی: **(الف)** چه نوع یون‌هایی به‌سمت آند حرکت می‌کنند؟ **(ب)** چه نوع

نیم‌واکنشی در آند صورت می‌گیرد؟ (ج) آند چه علامتی دارد؟ (د) آیا در آند الکترون‌ها به‌ظرف وارد می‌شوند یا آن را ترک می‌کنند؟

پاسخ در یک پیل الکترولیتی: **(الف)** آنیون‌ها به طرف آند حرکت می‌کنند. **(ب)** درآند نیم‌واکنش اکسایش روی می‌دهد. (ج) علامت آند مثبت می‌باشد. (د) الکترون‌ها از طریق آند الکترولیت را ترک می‌کنند.

۲۰-۴ در یک پیل ولتا: **(الف)** چه نوع یون‌هایی به سمت آند حرکت می‌کنند؟ **(ب)** چه نوع نیم‌واکنشی در آند صورت می‌گیرد؟ (ج) آند چه‌علامتی دارد؟ (د) آیا در آند الکترون‌ها در پیل وارد می‌شوند یا آن را ترک می‌کنند؟

پاسخ در یک پیل ولتا: **(الف)** آنیون‌ها به طرف آند حرکت می‌کنند. **(ب)** در آند نیم‌واکنش اکسایش روی می‌دهد. (ج) علامت آند منفی است. (د) الکترون‌ها از طریق آند الکترولیت‌ها را ترک می‌کنند.

پیل‌های الکترولیتی، روابط کمّی

۲۰-۵ معادله‌های جزئی واکنش‌های الکترودی که در الکترولیز محلول‌های آبی زیر بین الکترودهای بی‌اثر صورت می‌گیرد را بنویسید: **(الف)** $Na_2SO_4(aq)$؛ **(ب)** $NaCl(aq)$؛ (ج) $CuCl_2(aq)$؛ (د) $CuSO_4(aq)$.

پاسخ

(الف) کاتد: $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$

آند: $2H_2O \rightarrow 4H^+ + O_2 + 4e^-$

(ب) کاتد: $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$

آند: $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$

(ج) کاتد: $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$

آند: $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$

(د) کاتد: $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$

آند: $2H_2O \rightarrow 4H^+ + O_2 + 4e^-$

۲۰-۶ معادله‌های جزئی واکنش‌های الکترودی که در الکترولیز محلول‌های آبی زیر بین الکترودهای بی‌اثر صورت می‌گیرد را بنویسید: **(الف)** $CuSO_4(aq)$؛ بین الکترودهای بی‌اثر؛ **(ب)** $CuSO_4(aq)$ بین الکترودهای Cu؛ (ج) $AgNO_3(aq)$ بین الکترودهای بی‌اثر؛ (د) $AgNO_3(aq)$ بین الکترودهای Ag.

پاسخ

(الف) کاتد: $2e + Cu^{2+} \longrightarrow Cu$

آند: $2H_2O \longrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e$

(ب) کاتد: $2e + Cu^{2+} \longrightarrow Cu$

آند: $Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2e$

(ج) کاتد: $e + Ag^{+} \longrightarrow Ag$

آند: $2H_2O \longrightarrow O_2 + 4H^{+} + 4e$

(د) کاتد: $e + Ag^{+} \longrightarrow Ag$

آند: $Ag \longrightarrow Ag^{+} + e$

۲۰-۷ محلولی از Ni^{2+} با استفاده از جریان ۱٫۲۵A الکترولیز شده است. پس از ۳۰٫۰ دقیقه چه مقدار Ni رسوب می‌کند؟

پاسخ براساس نیم‌واکنش $Ni^{2} + 2e \longrightarrow Ni$ دو فارادی الکتریسیته معادل ۵۸٫۷ گرم نیکل یعنی یک مول نیکل آزاد می‌کند

$$1{,}25A = 1{,}25\frac{C}{s}$$

$$?gNi = 30\,min\left(\frac{60s}{1min}\right)\left(\frac{1{,}25C}{1s}\right)\left(\frac{1F}{96500C}\right)\times\left(\frac{58{,}7gNi}{2F}\right) = 0{,}648$$ گرم نیکل

۲۰-۸ یک محلول اسیدی شامل یون BiO^{+} با استفاده از جریان ۲٫۵۰ A الکترولیز شده است. معادلهٔ واکنش کاتدی را بنویسید. در مدت ۴۵٫۰ دقیقه چه مقدار Bi رسوب می‌کند؟

پاسخ

$$2e + 2H^{+} + BiO^{+} \longrightarrow Bi + H_2O$$

با سه فارادی الکتریسیته، مقدار ۲۰۹ گرم بیسموت آزاد می‌شود.

$$?gBi = 45min\left(\frac{60s}{1min}\right)\left(\frac{2{,}5C}{1s}\right)\left(\frac{1F}{96500C}\right)\times\left(\frac{209gBi}{3F}\right) = 4{,}87$$ گرم بیسموت

۲۰-۹ محلولی اسیدی شامل یون‌های Pb^{2+} الکترولیز شده و $PbO_2(s)$ بر روی آند نشسته است. **(الف)** معادلهٔ شیمیایی واکنش آندی را بنویسید؛ **(ب)** اگر جریانی به‌شدت ۰٫۷۵۰ A به مدت ۲۵٫۰ دقیقه به‌کار رود، چه مقدار از $PbO_2(s)$ رسوب می‌کند؟ **(ج)** اگر محلولی شامل Pb^{2+} به میزان ۲٫۵۰g باشد، چند دقیقه طول می‌کشد تا تمام سرب موجود با استفاده از جریانی به شدت ۰٫۷۵۰A به‌صورت $PbO_2(s)$ رسوب کند؟

پاسخ

(الف)

$$Pb^{2+} + 2H_2O \longrightarrow PbO_2 + 4H^{+} + 2e$$

ب)

$$?gPbO_2 = ۲۵/۰\,min\left(\frac{۶۰s}{۱min}\right)\left(\frac{۰/۷۵۰C}{۱s}\right)$$
$$\times\left(\frac{۱F}{۹۶۵۰۰C}\right)\left(\frac{۲۳۹/۲gPbO_2}{۲F}\right) = ۱۰۳۹PbO_2\ \text{گرم}$$

ج)

$$?min = ۲/۵gPb^{2+}\left(\frac{۲F}{۲۰۷/۲gPb^{2+}}\right)\left(\frac{۹۶۵۰۰C}{۱F}\right)$$
$$\times\left(\frac{۱s}{۰/۷۵۰C}\right)\left(\frac{۱min}{۶۰s}\right) = ۵۱/۷\ \text{دقیقه}$$

۲۰-۱۰ محلولی از Ag^+ با استفاده از جریان ۳/۷۵A الکترولیز شده است. چه مقدار Ag در مدت ۱۲۵ دقیقه رسوب می‌کند؟

پاسخ $Ag^+ + e \longrightarrow Ag$ یک فاراده الکتریسیته یک مول نقره یعنی ۱۰۷/۹ گرم نقره آزاد می‌کند.

$$?gAg = ۱۲۵min\left(\frac{۶۰s}{۱min}\right)\left(\frac{۳/۷۵C}{۱s}\right)\left(\frac{۱F}{۹۶۵۰۰C}\right)$$
$$\times\left(\frac{۱۰۷/۹gAg}{۱F}\right) = ۳۱/۴\ \text{گرم نقره}$$

۲۰-۱۱ چند دقیقه طول می‌کشد تا ۶/۰۰g Cd با استفاده از جریان ۶/۰۰A از یک محلول Cd^{2+} رسوب کند؟

پاسخ

$$?min = ۶/۰۰gCd^{2+}\left(\frac{۲F}{۱۱۲/۴gCd^{2+}}\right)$$
$$\times\left(\frac{۹۶۵۰۰C}{۱F}\right)\left(\frac{۱s}{۶/۰۰C}\right)\left(\frac{۱min}{۶۰s}\right) = ۲۸/۶\ \text{دقیقه}$$

۲۰-۱۲ چند دقیقه طول می‌کشد تا ۵/۰۰g ایندیم با استفاده از جریان ۱/۵۰ A از یک محلول In^{3+} رسوب کند؟

پاسخ

$$?min = ۵/۰۰gIn^{3+}\left(\frac{۳F}{۱۱۴/۸gIn^{3+}}\right)$$

$$\times \left(\frac{۹۶۵۰۰\mathrm{C}}{۱\mathrm{F}}\right)$$

$$\times \left(\frac{۹۶۵۰۰\mathrm{C}}{۱\mathrm{F}}\right)\left(\frac{۱\mathrm{s}}{۱٫۵۰\mathrm{C}}\right)\left(\frac{۱\mathrm{min}}{۶۰\mathrm{s}}\right) = ۱۴۰$$ دقیقه

۲۰-۱۳ **(الف)** درصورتی که $۰٫۸۷۲\mathrm{g}$ نقره بر روی کاغذ یک کولن‌سنج نقره‌ای رسوب کرده باشد، چند کولن از مدار عبور کرده است؟ **(ب)** اگر این فرایند ۱۵٫۰ دقیقه طول بکشد شدت جریان برحسب A چقدر است؟

پاسخ

(الف)

$$?\mathrm{C} = ۰٫۸۷۲\mathrm{gAg}\left(\frac{۱\mathrm{F}}{۱۰۷٫۹\mathrm{gAg}}\right)\left(\frac{۹۶۵۰۰\mathrm{C}}{۱\mathrm{F}}\right) = ۷۸۰\mathrm{C}$$

(ب)

$$\frac{?\mathrm{C}}{۱\mathrm{s}} = \left(\frac{۷۸۰\mathrm{C}}{۱۵٫۰\,\mathrm{min}}\right)\left(\frac{۱\mathrm{min}}{۶۰\mathrm{s}}\right) = ۰٫۸۶۷\frac{\mathrm{C}}{\mathrm{s}} = ۰٫۸۶۷\mathrm{A}$$

۲۰-۱۴ **(الف)** در مدت زمانی که $۰٫۵۷۵\mathrm{g}$ نقره در یک کولن‌سنج نقره‌ای که با یک پیل $NiSO_4$ به‌صورت سری قرار گرفته رسوب می‌کند، چه مقدار Ni در الکترولیز محلول $NiSO_4$ رسوب کرده است؟ **(ب)** اگر جریان $۲٫۰۰\mathrm{A}$ باشد، این فرایند چند دقیقه طول می‌کشد؟

پاسخ

(الف) $Ni^{2+} + ۲e \longrightarrow Ni$ ، $Ag^+ + e \longrightarrow Ag$ یک مول نیکل با دو فارادی الکتریسیته و یک مول نقره با یک فارادی الکتریسیته رسوب می‌کند.

$$?\mathrm{gNi} = ۰٫۵۷۵\mathrm{gAg}\left(\frac{۱\mathrm{F}}{۱۰۷٫۹\mathrm{gAg}}\right)\left(\frac{۵۸٫۶۹\mathrm{gNi}}{۲\mathrm{F}}\right) = ۰٫۱۵۹$$ گرم نیکل

(ب)

$$?\mathrm{min} = ۰٫۵۷۵\mathrm{gAg}\left(\frac{۱\mathrm{F}}{۱۰۷٫۹\mathrm{gAg}}\right)\left(\frac{۹۶۵۰۰\mathrm{C}}{۱\mathrm{F}}\right)\times\left(\frac{۱\mathrm{s}}{۲\mathrm{A}}\right)\left(\frac{۱\mathrm{min}}{۶۰\mathrm{s}}\right) = ۴٫۲۹$$ دقیقه

۲۰-۱۵ در الکترولیز $MgCl_2$ مذاب، در مدت زمان لازم برای رسوب کردن $۶٫۵۰\mathrm{g}$ از Mg چه‌حجم گاز Cl_2 (اندازه‌گیری‌شده در STP) تولید می‌شود؟

پاسخ $Mg^{2+} + ۲e \longrightarrow Mg$ ، $۲Cl^- \longrightarrow Cl_2 + ۲e$ در شرایط متعارفی ۲۲٫۴ لیتر کلر نیاز به ۲ فاراده الکتریسیته دارد. همچنین، آزادشدن یک مول منیزیم (۲۴٫۳ گرم) نیاز به ۲ فاراده الکتریسیته دارد.

$$?\mathrm{LCl_2} = ۶٫۵۰\mathrm{gMg}\left(\frac{۲\mathrm{F}}{۲۴٫۳\mathrm{gMg}}\right)\left(\frac{۲۲٫۴\mathrm{LCl_2}}{۲\mathrm{F}}\right) = ۵٫۹۹$$ لیتر کلر

۲۰-۱۶ در الکترولیز محلول $AgNO_3$، در مدت زمان لازم برای آزاد شدن $6{,}00\,L$ گاز O_2 (اندازه‌گیری‌شده در STP) در آند، چه مقدار Ag در کاتد رسوب می‌کند؟

پاسخ $Ag^+ + e \longrightarrow Ag$، $2H_2O \longrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e$ در شرایط متعارفی ۲۲٫۴ لیتر اکسیژن نیاز به ۴ فاراده الکتریسیته دارد، رسوب یک مول نقره هم نیاز به یک فارادی الکتریسیته دارد.

$$?gAg = 6{,}00\,LO_2\left(\frac{4F}{LO_2}\right)\left(\frac{107{,}9gAg}{1F}\right) = 115{,}6 \text{ گرم نقره}$$

۲۰-۱۷ در الکترولیز محلول NaCl در مدت زمان لازم برای آزادشدن $6{,}00\,L$، $H_2(g)$، چه حجم $Cl_2(g)$ تولید می‌شود؟ فرض کنید هر دو گاز در STP اندازه‌گیری شده‌اند.

پاسخ

$$2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e$$

$$2H_2O + 2e \longrightarrow H_2 + 2OH^-$$

در شرایط متعارفی ایجاد ۲۲٫۴ لیتر هیدروژن نیاز به ۲ فاراده الکتریسیته و ایجاد ۲۲٫۴ لیتر کلر نیاز به ۲ فاراده الکتریسیته دارد.

$$?LCl_2 = 6{,}00\,LH_2\left(\frac{2F}{22{,}4LH_2}\right)\times\left(\frac{22{,}4LCl_2}{2F}\right) = 6{,}00 \text{ لیتر کلر}$$

از آنجایی که معادلات جزئی نشان می‌دهد که یک مول هیدروژن در همان زمانی که یک مول کلر ایجاد می‌شود می‌توان مسئله را از طریق بررسی نیم‌واکنش‌ها حل کرد.

۲۰-۱۸ در الکترولیز $CuSO_4$ در مدت زمان لازم برای آزاد شدن $6{,}00\,L$ گاز O_2 (اندازه‌گیری‌شده در STP) در آند، چه مقدار Cu در کاتد رسوب می‌کند؟

پاسخ

$$Cu^{2+} + 2e \longrightarrow Cu$$

$$2H_2O \longrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e$$

در شرایط متعارفی ۲۲٫۴ لیتر اکسیژن نیاز به ۴ فارادی الکتریسیته و یک مول Cu (۶۳٫۵ گرم) نیاز به ۲ فارادی الکتریسیته دارد.

$$?gCu = 6{,}00\,LO_2\left(\frac{4F}{22{,}4LO_2}\right)\left(\frac{63{,}5gCu}{2F}\right) = 34{,}0 \text{ گرم مس}$$

۲۰-۱۹ حجم محلول مورد استفاده در الکترولیز مسئلهٔ ۲۰-۱۷، ۵۰۰mL است. فرض کنید این حجم تغییر نمی‌کند. مولاریتهٔ یون‌های OH^- پس از انجام این فرایند چقدر است؟

پاسخ

$$۲H_۲O + ۲e \longrightarrow H_۲ + ۲OH^-$$

همزمان با ایجاد دو مول OH^- یک مول گاز هیدروژن ایجاد می‌شود.

$$?molOH^- = ۶/۰۰LH_۲ \left(\frac{۱molH_۲}{۲۲/۴LH_۲}\right) \times \left(\frac{۲molOH^-}{۱molH_۲}\right) = ۰/۰۵۳۵۷OH^- \text{ مول}$$

$$?molOH^- = ۱/۰۰Lsoln \left(\frac{۰/۵۳۵۷molOH^-}{۰/۵۰۰Lsoln}\right) = ۱/۰۷OH^- \text{ مول}$$

پس محلول نسبت به OH^- دارای غلظت ۱/۰۷ مولار است.

۲۰-۲۰ حجم محلول مورد استفاده در الکترولیز مسئلهٔ ۲۰-۱۸، ۷۵۰ mL است. فرض کنید این حجم تغییر نمی‌کند. مولاریتهٔ یون‌های H^+ پس از انجام این فرایند چقدر است؟

پاسخ

$$۲H_۲O \longrightarrow O_۲ + ۴H^+ + ۴e$$

همزمان با ایجاد یک مول اکسیژن چهار مول H^+ ایجاد می‌شود.

$$?molH^+ = ۶/۰۰LO_۲ \left(\frac{۱molO_۲}{۲۲/۴LO_۲}\right) \times \left(\frac{۴molH^+}{۱molO_۲}\right) = ۱/۰۷۱H^+ \text{ مول}$$

$$?molH^+ = ۱/۰۰Lsoln \left(\frac{۱/۰۷۱molH^+}{۰/۷۵۰Lsoln}\right) = ۱/۴۳molH^+$$

پس محلول نسبت به H^+ دارای غلظت ۱/۴۳ مولار است.

۲۰-۲۱ در صورتی که ۱۲۵mL محلول $CuCl_۲$، ۰/۷۵۰ M با استفاده از جریان ۳/۵۰A به مدت ۴۵/۰ دقیقه الکترولیز شود، غلظت نهایی یون‌های $Cu^{۲+}$ و Cl^- چقدر است؟ فرض کنید حجم محلول در حین انجام عمل الکترولیز تغییر نمی‌کند.

پاسخ $۲Cl^- \longrightarrow Cl_۲ + ۲e$ و $Cu^{۲+} + ۲e \longrightarrow Cu$ تعداد مول‌های $Cu^{۲+}$ که از محلول خارج می‌شود را حساب می‌کنیم.

$$?molCu^{۲+} = ۴۵min \left(\frac{۶۰s}{۱min}\right) \left(\frac{۳/۵C}{۱s}\right) \times \left(\frac{۱F}{۹۶۵۰۰C}\right) \left(\frac{۱molCu^{۲+}}{۲F}\right) = ۰/۰۴۹molCu^{۲+}$$

تعداد مول‌های $Cu^{۲+}$ اولیه

$$\left(\frac{۰/۷۵۰molCu}{۱L}\right)(۰/۱۲۵L) = ۰/۰۹۳۸molCu^{۲+}$$

تعداد مول‌های Cu^{2+} پس از الکترولیز

$$0.0938 - 0.0490 = 0.0448 molCu^{2+}$$

مولاریتهٔ Cu^{2+}

$$\frac{0.0448 molCu^{2+}}{0.125L} = 0.358 molCu^{2+}/L$$

مولاریتهٔ Cl^{-} دو برابر Cu^{2+} است

$$[Cl^{-}] = 2[Cu^{2+}] = 2(0.358 molCu^{2+}/L) = 0.71M$$

۲۰–۲۲ در صورتی که $250mL$ محلول $0.150M$ $AgNO_3$ با استفاده از جریان $4.50A$ به مدت ۱۲٫۵ دقیقه الکترولیز شود. غلظت نهایی یون‌های $Ag^{+}(aq)$، $NO_3^{-}(aq)$، و $H^{+}(aq)$، چقدر است؟ فرض کنید حجم محلول در حین انجام عمل الکترولیز تغییر نمی‌کند.

پاسخ

$$2H_2O \longrightarrow 4H^{+} + 4e + O_2$$

$$Ag^{+} + e \longrightarrow Ag$$

از آنجایی که NO_3^{-} در واکنش شرکت نمی‌کند پس غلظت آن ۰٫۱۵ مولار است.

$$?molH^{+} = 12.5min\left(\frac{60s}{1min}\right)\left(\frac{4.50C}{1s}\right)\times\left(\frac{1F}{96500C}\right)\left(\frac{4molH^{+}}{4F}\right) = 0.0350molH^{+}$$

$$?molH^{+} = 1.00L\left(\frac{0.0350molH^{+}}{0.250L}\right) = 0.14molH^{+}$$

پس $[H^{+}] = 0.14M$

براساس نیم‌واکنش‌ها یک فارادی الکتریسیته باعث کاهش یک مول Ag^{+} می‌شود و در همان زمان یک فاراده الکتریسیته باعث افزایش یک H^{+} به محلول می‌شود. از آنجایی که کاهش غلظت Ag^{+} معادل افزایش غلظت H^{+} است و غلظت اولیه نقره که ۰٫۱۵ مولار می‌باشد، بنابراین

$$[Ag^{+}] = 0.15M - 0.14M = 0.01M$$

پیل‌های ولتا، پتانسیل الکترود

۲۰–۲۳

(الف) $\mathscr{E}^{\circ}$ پیل زیر چقدر است.

$$Mg|Mg^{2+}||Sn^{2+}|Sn$$

(ب) معادلهٔ شیمیایی واکنش پیل را بنویسید. (ج) کدام الکترود مثبت است؟

پاسخ

(الف) و **(ب)**

آند

$Mg \longrightarrow Mg^{2+} + 2e \qquad \mathscr{E}^\circ_{OX} = +2.363V$

کاتد

$2e + Sn^{2+} \longrightarrow Sn \qquad \mathscr{E}^\circ_{red} = -0.136V$

$Mg + Sn^{2+} \longrightarrow Sn + Mg^{2+}$ پیل

$\mathscr{E}^\circ_{cell} = +2.227V$

(ج) الکترود Sn^{2+}/Sn مثبت می‌باشد.

۲۰-۲۴

(الف) $\mathscr{E}^\circ$ پیل زیر چقدر است؟

$Ni|Ni^{2+}||Cu^{2+}|Cu$

(ب) معادلهٔ شیمیایی واکنش پیل را بنویسید؟ **(ج)** کدام الکترود مثبت است؟

پاسخ

(الف) و **(ب)**

آند

$Ni \longrightarrow Ni^{2+} + 2e \qquad \mathscr{E}^\circ_{OX} = +0.25V$

کاتد

$2e + Cu^{2+} \longrightarrow Cu \qquad \mathscr{E}^\circ_{red} = +0.337V$

$Ni + Cu^{2+} \longrightarrow Ni^{2+} + Cu$ واکنش پیل

(ج) الکترود Cu^{2+}/Cu کاتد یعنی مثبت است.

۲۰-۲۵

(الف) دستگاه مربوط به پیل زیر را بنویسید:

$Cl_2(g) + 2I^-(aq) \longrightarrow 2Cl^-(aq) + I_2(s)$

(ب) $\mathscr{E}^\circ$ این پیل چقدر است؟ **(ج)** کدام الکترود کاتد است؟

پاسخ

(الف)

$Pt|I_2(s)|I^-(aq)||Cl^-(aq)|Cl_2|Pt$

(ب)

آند

$2I^- \longrightarrow I_2 + 2e \qquad \mathscr{E}^\circ_{OX} = -0.5355V$

کاتد

$2e^- + Cl_2 \longrightarrow 2Cl^- \qquad \mathscr{E}^\circ_{red} = +1.3595V$

پیل

$2I^- + Cl_2 \longrightarrow I_2 + 2I^-$

$\mathscr{E}^\circ_{cell} = +0.8240V$

(ج) الکترود Cl_2/Cl^- کاتد می‌باشد.

۲۰-۲۶

(الف) دستگاه مربوط به پیل زیر را بنویسید:

$$H_2(g) + Br_2(l) \longrightarrow 2H^+(aq) + 2Br^-(aq)$$

(ب) $\mathscr{E}^\circ$ این پیل چقدر است؟ **(ج)** کدام الکترود کاتد است؟

پاسخ

(الف)

$$Pt|H_2(g)|H^+(aq)||Br^-(aq)|Br_2(l)|Pt$$

(ب)

آند

$H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e \qquad \mathscr{E}^\circ_{OX} = 0.00V$

کاتد

$2e + Br_2 \longrightarrow 2Br^- \qquad \mathscr{E}^\circ_{red} = +1.0652V$

پیل

$H_2 + Br_2 \longrightarrow 2H^+ + 2Br^-$

$\mathscr{E}^\circ_{cell} = +1.0652V$

(ج) الکترود H_2/H^+ آند است.

۲۰-۲۷ $\mathscr{E}^\circ$ پیل

$U|U^{3+}||Ag^{+}|\ Ag$

برابر ۲٫۵۸۸V است. با استفاده از emf پیل و $\mathscr{E}^\circ$ برای زوج Ag^{+}/Ag، $\mathscr{E}^\circ$ نیم‌واکنش U^{3+}/U را محاسبه کنید.

پاسخ

$$\mathscr{E}^\circ_{cell} = \mathscr{E}^\circ_{OX}(U/U^{3+}) + \mathscr{E}^\circ_{red}(Ag^{+}/Ag)$$
$$+ ۲٫۵۸۸V = \mathscr{E}^\circ_{OX}(U/U^{3+}) + ۰٫۷۹۹V$$
$$\mathscr{E}^\circ_{OX}(U/U^{3+}) = +۱٫۷۸۹V$$
$$U^{3+} + ۳\mathscr{E} \longrightarrow U \quad \mathscr{E}_{red} = -۱٫۷۹۹V$$

۲۰-۲۸ $\mathscr{E}^\circ$ پیل

$Cu|Cu^{2+}||Pd^{2+}|\ PD$

برابر ۰٫۶۵۰V+ است. با استفاده از emf پیل و $\mathscr{E}^\circ$ زوج Cu^{2+}/Cu، $\mathscr{E}^\circ$ نیم‌واکنش Pd^{2-}/Pd را محاسبه کنید.

پاسخ

$$\mathscr{E}^\circ_{cell} = \mathscr{E}^\circ_{OX}(Cu/Cu^{2+}) + \mathscr{E}^\circ_{red}(Pd^{2+}/Pd)$$
$$+ ۰٫۶۵۰V = -۰٫۳۳۷V + \mathscr{E}^\circ_{red}(Pd^{2-}/Pd)$$
$$\mathscr{E}^\circ_{red}(Pd^{2+}/Pd) = +۰٫۹۸۷V$$

۲۰-۲۹ با استفاده از جدول پتانسیل الکترودها (محلول اسیدی) آورده‌شده در پیوست، برای هر یک از تبدیلات زیر مادهٔ مناسبی انتخاب کنید. فرض کنید غلظت تمام ترکیب‌های محلول، $1M$ است. **(الف)** عامل اکسنده‌ای که توانایی اکسایش Fe به Fe^{2-} را داشته باشد، اما Tl را به Tl^{+} اکسیده نکند؛ **(ب)** عامل اکسنده‌ای که توانایی اکسایش Mn^{2+} به MnO_4^- را داشته باشد، اما MnO_2 را به MnO_4^- اکسیده نکند؛ **(ج)** عامل کاهنده‌ای که توانایی کاهش Fe^{2+} به Fe را داشته باشد، اما Mn^{2+} را به Mn کاهیده نکند؛ **(د)** عامل کاهنده‌ای که توانایی کاهش PbO_2 به Pb^{2+} را داشته باشد، اما MnO_2 را به Mn^{2+} کاهش ندهد.

پاسخ

(الف) $PbSO_4$؛ Cd^{2+}؛ Cr^{3-}؛ **(ب)** Au^{+}؛ PbO_2، SO_4^{2-} و H^{+}؛ HOCl و H^{+}؛ Ce^{+4}؛ **(ج)** Ga؛ Cr؛ Zn؛ **(د)** Au^{+}؛ Cl^{-}؛ Cr^{3+}؛ Tl^{+}

۲۰-۳۰ با استفاده از جدول پتانسیل الکترودها (محلول اسیدی) که در پیوست آخر کتاب آمده است، برای هر یک از تبدیل‌های زیر مادهٔ مناسبی انتخاب کنید. فرض کنید غلظت تمام ترکیب‌های محلول $1M$ باشد. **(الف)** عامل اکسنده‌ای که توانایی اکسایش Hg را به Hg_2^{2+} را داشته باشد، اما Hg به Hg^{2+} اکسیده نکند؛ **(ب)** عامل اکسنده‌ای که توانایی اکسایش Mn^{2+} به MnO_2 را داشته باشد، اما Cr^{3+} را به $Cr_2O_7^{2-}$ اکسیده نکند؛ **(ج)** عامل کاهنده‌ای که توانایی کاهش Sn^{4+} به Sn^{2+} را داشته باشد، اما Sn^{2+} را به Sn کاهش ندهد؛ **(د)** عامل کاهنده‌ای که توانایی کاهش I_2 به I^- را داشته باشد، اما Cu^{2+} را به Cu کاهش ندهد.

پاسخ

(الف) Ag^-، NO_3^- و H^+

(ب) Tl^{3+}

(ج) H_2S، H_2، Pb، Sn

(د) Cu، S

۲۰-۳۱ بااستفاده از مقادیر $\mathscr{E}^\circ$ پیش‌بینی کنید کدامیک از معادله‌های زیر نمایشگر واکنشی است که در محلول اسیدی انجام می‌شود، در صورتی که غلظت تمام مواد انحلال‌پذیر $1M$ باشد. واکنش‌های انجام‌شدنی را موازنه و کامل کنید.

(الف) $H_2O_2 + Cu^{2+} \rightarrow Cu + O_2$

(ب) $H_2O_2 + Ag^+ \rightarrow Ag + O_2$

(ج) $Ag^+ + Fe^{2+} \rightarrow Ag + Fe^{3+}$

(د) $Au + Cl_2 \rightarrow Au^{3+} + Cl^-$

پاسخ

(الف)

$$\mathscr{E}^\circ = \mathscr{E}^\circ_{OX}(H_2O_2/O_2) + \mathscr{E}^\circ_{red}(Cu^{2+}/Cu)$$
$$\mathscr{E}^\circ = (-0{,}6824V) + (+0{,}3377V) = -0{,}345V$$

از آنجایی که $\mathscr{E}^\circ$ منفی است پس واکنش انجام‌شدنی نیست.

(ب)

$$\mathscr{E}^\circ = \mathscr{E}^\circ_{OX}(H_2O_2/O_2) + \mathscr{E}^\circ_{red}(Ag^-/Ag)$$
$$\mathscr{E}^\circ = (-0{,}6824V) + (+0{,}7991V) = +0{,}1167V$$

واکنش انجام‌شدنی است.

$$H_2O_2 + Ag^+ \longrightarrow 2H^+ + O_2 + Ag$$

ج)

$$\mathscr{E}^\circ = \mathscr{E}^\circ_{OX}(Fe^{2+}/Fe^{3+}) + \mathscr{E}^\circ_{red}(Ag^+/Ag)$$
$$\mathscr{E}^\circ = (-0/771V) + (0/799V) = +0/028V$$

واکنش انجام‌شدنی است.

$$Fe^{2+} + Ag^+ \longrightarrow Fe^{3+} + Ag$$

د)

$$\mathscr{E}^\circ = \mathscr{E}^\circ_{OX}(Au/Au^{3+}) + \mathscr{E}^\circ_{red}(Cl_2/Cl^-)$$
$$\mathscr{E}^\circ = (-1/498V) + (+1/360V) = -0/138V$$

واکنش انجام‌شدنی نیست.

۲۰-۳۲ با استفاده از مقادیر $\mathscr{E}^\circ$ پیش‌بینی کنید کدامیک از معادله‌های زیر نمایشگر واکنشی است که در محلول اسیدی انجام می‌شود، درصورتی که غلظت تمام مواد انحلال‌پذیر $1M$ باشد. واکنش‌های انجام‌شدنی را موازنه و کامل کنید.

الف) $PbO_2 + Cl^- \to Pb^{2+} + Cl_2$

ب) $Co + Cd^{2+} \to CO^{2+} + Cd$

ج) $I^- + NO_3^- \to I_2 + NO$

د) $Mn^{2+} + Cr_2O_7^{2-} \to MnO_4^- + Cr^{3+}$

پاسخ

الف)

$$\mathscr{E}^\circ = \mathscr{E}^\circ_{OX}(Cl^-/Cl_2) + \mathscr{E}^\circ_{red}(PbO_2/Pb^{2+})$$
$$= (-1/360V) + (+1/455V) = +0/095V$$

واکنش انجام‌شدنی است.

$$PbO_2 + 2Cl^- + 4H^+ \longrightarrow Cl_2 + Pb^{2+} + 2H_2O$$

ب)

$$\mathscr{E}^\circ = \mathscr{E}^\circ_{OX}(Co/Co^{2+}) + \mathscr{E}^\circ_{red}(Cd^{2+}/Cd)$$
$$\mathscr{E}^\circ = (+0/277V) + (+0/403V) = -0/126V$$

واکنش انجام‌شدنی نیست.

ج)

$$\mathscr{E}^\circ = \mathscr{E}^\circ_{OX}(I^-/I_2) + \mathscr{E}^\circ_{red}(NO_3^-/NO)$$
$$\mathscr{E}^\circ = (-۰/۵۴V) + (+۰/۹۶V) = +۰/۴۲V$$

واکنش انجام‌شدنی است.

$$۶I^- + ۲NO_3^- + ۸H^+ \longrightarrow ۳I_2 + ۲NO + ۴H_2O$$

د)

$$\mathscr{E}^\circ = \mathscr{E}^\circ_{OX}(Mn^{2+}/MnO_4^-) + \mathscr{E}^\circ_{red}(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+})$$
$$= (-۱/۵۱V) + (۱/۳۳V) = -۰/۱۸V$$

واکنش انجام‌شدنی نیست.

۲۰-۳۳ با استفاده از مقادیر $\mathscr{E}^\circ$ پیش‌بینی کنید کدامیک از معادله‌های زیر نمایشگر واکنشی است که در محلول اسیدی انجام می‌شود، در صورتی که غلظت تمام مواد انحلال پذیر $۱M$ باشد. واکنش‌های انجام‌شدنی را موازنه و کامل کنید.

الف) $H_2SO_3 + H_2S \rightarrow S$

ب) $MnO_4^- + Mn^{2+} \rightarrow MnO_2$

ج) $Hg + Hg^{2+} \rightarrow Hg_2^{2+}$

د) $Mn^{2+} \rightarrow MnO_2 + Mn$

پاسخ

الف)

$$\mathscr{E}^\circ = \mathscr{E}^\circ(H_2S/S) + \mathscr{E}^\circ_{red}(H_2SO_3/S)$$
$$= (-۰/۱۴۲V) + (+۰/۴۵۰V) = +۰/۳۰۸V$$

واکنش انجام‌شدنی است.

$$H_2SO_3 + ۲H_2S \longrightarrow ۳S + ۳H_2O$$

ب)

$$\mathscr{E}^\circ = \mathscr{E}^\circ_{OX}(Mn^{2+}/MnO_2) + \mathscr{E}^\circ_{red}(MnO_4^-/MnO_2)$$
$$= (-۱/۲۳V) + (+۱/۷۰V) = +۰/۴۷V$$

واکنش انجام‌شدنی است.

$$۲MnO_4^- + ۳Mn^{2+} + ۲H_2O \longrightarrow ۵MnO_2 + ۴H^+$$

ج)

$$\mathscr{E}^\circ = \mathscr{E}^\circ_{OX}(Hg/Hg_2^{2+}) + \mathscr{E}^\circ_{red}(Hg^{2+}/Hg_2^{2+})$$
$$= (-0/788V) + (0/920V) = +0/132V$$

واکنش انجام‌شدنی است.

$$Hg + Hg^{2+} \longrightarrow Hg_2^{2+}$$

د)

$$\mathscr{E}^\circ = \mathscr{E}^\circ_{OX}(Mn^{2+}/MnO_2) + \mathscr{E}^\circ_{red}(Mn^{2+}/Mn)$$
$$= (-1/23V) + (-1/18V) = -2/41V$$

واکنش انجام‌شدنی نیست.

۲۰-۳۴ با استفاده از مقادیر $\mathscr{E}^\circ$ پیش‌بینی کنید کدامیک از معادله‌های زیر نمایشگر واکنشی است که در محلول اسیدی انجام می‌شود، درصورتی که غلظت تمام مواد انحلال‌پذیر $1M$ باشد. واکنش‌های انجام‌شدنی را موازنه و کامل کنید.

الف) $Co^{3+} + Co \rightarrow Co^{2+}$

ب) $SO_4^{2-} + S \rightarrow H_2SO_3$

ج) $Mn^{3+} + Mn \rightarrow Mn^{2+}$

د) $Sn^{4+} + Sn \rightarrow Sn^{2+}$

پاسخ

الف)

$$\mathscr{E}^\circ = \mathscr{E}^\circ_{OX}(Co/Co^{2+}) + \mathscr{E}^\circ_{red}(CO^{3+}/Co^{2-})$$
$$= (+0/277V) + (+1/808V) = +2/085V$$

واکنش انجام‌شدنی است.

$$2Co^{3+} + Co \longrightarrow 3Co^{2+}$$

ب)

$$\mathscr{E}^\circ = \mathscr{E}^\circ_{OX}(S/H_2SO_3) + \mathscr{E}^\circ_{red}(SO_4^{2-}/H_2SO_3)$$
$$= (-0/450V) + (+0/172V) = -0/278V$$

واکنش انجام‌شدنی نیست.

(ج)

$$\mathscr{E}^\circ = \mathscr{E}^\circ_{OX}(Mn/Mn^{۲+}) + \mathscr{E}^\circ_{red}(Mn^{۳+}/Mn^{۲+})$$
$$= (+۱/۱۸V) + (+۱/۵۱V) = +۲/۶۹V$$

واکنش انجام‌شدنی است.

$$۲Mn^{۳+} + Mn \longrightarrow ۳Mn^{۲+}$$

(د)

$$\mathscr{E}^\circ = \mathscr{E}^\circ_{OX}(Sn/Sn^{۲+}) + \mathscr{E}^\circ_{red}(Sn^{۴+}/Sn^{۲+})$$
$$= (+۰/۱۳۶V) + (+۰/۱۵V) = ۰/۲۹V$$

واکنش انجام‌شدنی است.

$$Sn^{۴+} + Sn \longrightarrow ۲Sn^{۲+}$$

۲۰-۳۵ نمودار پتانسیل الکترود استاندارد زیر (محلول اسید) داده شده است:

$$In^{3+} \xrightarrow{-0.434} In^{+} \xrightarrow{-0.147\ V} In \qquad (In^{3+} \longrightarrow In:\ -0.338\ V)$$

(الف) آیا یون In^+ در محلول آبی در برابر تسهیم نامتناسب پایدار است؟ **(ب)** در اثر واکنش فلز In با $H^+(aq)$ چه یونی تولید می‌شود؟ **(ج)** $\mathscr{E}^\circ$ مربوط به $Cl_۲/Cl^-$، $+۱/۳۶V$ است. آیا In با $Cl_۲$ واکنش می‌دهد؟ فراوردهٔ این واکنش چیست؟ **(د)** معادله‌های شیمیایی موازنه‌شدهٔ تمام واکنش‌ها را بنویسید.

پاسخ

(الف)

$$\mathscr{E}^\circ = \mathscr{E}^\circ_{OX}(In/In^{۳+}) + \mathscr{E}^\circ_{red}(In^{+}/In)$$
$$= (+۰/۴۳۴V) + (-۰/۱۴۷V) = +۰/۲۸۷V$$

واکنش تسهیم نامتناسب انجام‌پذیر است.

$$۳In^{+} \longrightarrow In^{۳+} + ۲In$$

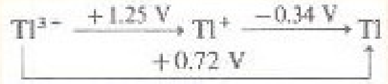
(ب) از آنجایی که ولتاژ تشکیل $In^{۳+}$ بیشتر از ولتاژ تشکیل In^+ می‌باشد $In^{۳+}$ تشکیل می‌گردد.

$$۲In + ۶H^{+} \longrightarrow ۲In^{۳+} + ۳H_۲$$

(ج) $\mathscr{E}^\circ_{ox}$ برای تهیه واکنش In به In^+ برابر $+۰/۳۳۸V$ و برای نیم‌واکنش In به In^+ برابر $+۰/۱۴۷V$ می‌باشد، بنابراین $In^{۳+}$ تشکیل می‌گردد.

$$۲In + ۳Cl_۲ \longrightarrow ۲In^{۳+} + ۶Cl^{-}$$

۲۰–۳۶ نمودار پتانسیل الکترود استاندارد زیر (محلول اسید) داده شده است:



(الف) آیا یون Ti^+ در محلول آبی در برابر تسهیم نامتناسب پایدار است؟ **(ب)** در اثر واکنش فلز Tl با $H^+(aq)$ چه یونی تولید می‌شود؟ **(ج)** $\mathscr{E}^\circ$ مربوط به Cl_2/Cl^-، $+1,36V$ است. آیا Tl با Cl_2 واکنش می‌دهد؟ فراوردهٔ این واکنش چیست؟ **(د)** معادله‌های شیمیایی موازنه‌شدهٔ تمام واکنش‌ها را بنویسید.

پاسخ

(الف)

$$\mathscr{E}^\circ = \mathscr{E}^\circ_{OX}(Tl^+/Tl^{3+}) + \mathscr{E}^\circ_{red}(Tl^+/Tl)$$
$$= (-1,25V) + (-0,34V) = -1,59V$$

از آنجایی که $\mathscr{E}^\circ$ منفی است تسهیم نامتناسب انجام نمی‌گیرد.

(ب) $\mathscr{E}^\circ_{OX}$ برای تهیه واکنش Tl به Tl^+ برابر $+0,34V$ و برای نیم‌واکنش Tl به Tl^{3+} برابر $-0,72V$ است، بنابراین تشکیل Tl^{3+} و حاصل واکنش Tl^+ می‌باشد.

$$2Tl + 2H^+ \longrightarrow 2Tl^+ + H_2$$

(ج) از آنجایی که $\mathscr{E}^\circ$ برای Cl_2/Cl^- برابر $+1,36V$ می‌باشد هر دو ترکیب Tl^+ و Tl^{3+} تشکیل می‌شود. در هر صورت، واکنش تشکیل Tl^+ مناسبتر است زیرا $\mathscr{E}_{cell}$ آن بیشتر است

$$2Tl + Cl_2 \longrightarrow 2Tl^+ + 2Cl^-$$

۲۰–۳۷ **(الف)** نیم‌واکنش‌های زیر داده شده است:

$$Ti^{3+} + e^- \longrightarrow Ti^{2+} \qquad \mathscr{E}^\circ = -0,369V$$
$$Ti^{2+} + 2e^- \longrightarrow Ti \qquad \mathscr{E}^\circ = -1,628V$$

$\mathscr{E}^\circ$ نیم‌واکنش زیر را محاسبه کنید:

$$Ti^{3+} + 3e^- \longrightarrow Ti$$

(ب) آیا یون Ti^{2+} در محلول آبی دستخوش تسهیم نامتناسب می‌شود؟ **(ج)** آیا فلز Ti با $H^+(aq)$ واکنش می‌دهد؟ اگر چنین است چه یونی تولید می‌شود؟

پاسخ

(الف)

$$\begin{array}{lllll} Ti^{۳+} & + & e & \longrightarrow & Ti^{۲+} \\ Ti^{۲+} & + & ۲e & \longrightarrow & Ti \\ \hline Ti^{۳+} & + & ۳e & \longrightarrow & Ti \end{array}$$

$$\begin{array}{lllll} \Delta G^\circ & = & -nF\mathscr{E}^\circ & & \\ \Delta G^\circ & = & -(۱)(-۰٫۳۶۹V)F & = & +۰٫۳۶۹F \\ \Delta G^\circ & = & -(۲)(-۱٫۶۲۸V)F & = & +۳٫۲۵۶F \\ \hline \Delta G^\circ & = & & & +۳٫۶۲۵F \end{array}$$

$$\mathscr{E}^\circ = \frac{-\Delta G^\circ}{nF} = \frac{-(+۳٫۶۲۵F)}{۳F} = -۱٫۲۰۸V$$

(ب)

$$\mathscr{E}^\circ = \mathscr{E}^\circ_{OX}(Ti^{۲}/Ti^{۳+}) + \mathscr{E}^\circ_{red}(Ti^{۲+}/Ti)$$
$$= (+۰٫۳۶۹V) + (-۱٫۶۲۸V) = -۱٫۲۵۹V$$

از آنجایی که E° منفی است $Ti^{۲+}$ واکنش تسهیم نامتناسب نمی‌دهد.

(ج) از آنجایی که $\mathscr{E}^\circ_{OX}$ تشکیل $Ti^{۲+}(+۱٫۶۲۸V)$ بزرگتر از آن $Ti^{۳+}(+۱٫۲۰۸V)$ می‌باشد، بنابراین، تشکیل $Ti^{۲+}$ مناسبتر است.

$$Ti + ۲H^+ \longrightarrow Ti^{۲+} + H_۲$$

۲۰-۳۸ **(الف)** نیم‌واکنش‌های زیر داده شده است:

$$Co^{۲+} + ۲e^- \longrightarrow Co \qquad \mathscr{E}^\circ = -۰٫۲۷۷V$$

$$Co^{۳+} + ۳e^- \longrightarrow Co \qquad \mathscr{E}^\circ = +۱٫۱۱۳V$$

$\mathscr{E}^\circ$ نیم‌واکنش زیر را محاسبه کنید:

$$CO^{۳+} + e^- \rightarrow CO^{۲+}$$

(ب) آیا یون $Co^{۳+}$ در محلول آبی دستخوش تسهیم نامتناسب می‌شود؟ **(ج)** آیا فلز Co با $H^+(aq)$ واکنش می‌دهد؟ اگر چنین است چه یونی تولید می‌شود؟

پاسخ

(الف)

$$\begin{array}{llllll} Co & \longrightarrow & Co^{۲+} & + & ۲e & \\ Co^{۳+} & + & ۳e & \longrightarrow & Co & \\ \hline Co^{۳+} & + & e & \longrightarrow & Co^{۲+} & \end{array}$$

$$\begin{array}{lll} \Delta G^{\circ} & = & -nF\mathscr{E}^{\circ} \\ \Delta G^{\circ} & = & -(۲)(+۰{,}۲۷۷V)F = -۰{,}۵۵۴F \\ \Delta G^{\circ} & = & -(۳)(+۰{,}۴۱۸V)F = -۱{,}۲۵۴F \\ \hline \Delta G^{\circ} & = & -۱{,}۸۰۸F \end{array}$$

$$\mathscr{E}^{\circ} = \frac{-\Delta G^{\circ}}{nF} = -\frac{(-۱{,}۸۰۸F)}{F} = +۱{,}۸۰۸V$$

(ب)

$$\mathscr{E}^{\circ} = \mathscr{E}^{\circ}_{OX}(Co^{۲+}/Co^{۳+}) + \mathscr{E}^{\circ}_{red}(Co^{۲+}/Co)$$
$$= (-۱{,}۸۰۸V) + (-۰{,}۲۷۷V) = -۲{,}۰۸۵V$$

با توجه به منفی بودن $\mathscr{E}^{\circ}$ واکنش تسهیم نامتناسب انجام نمی‌گیرد.

(ج) $\mathscr{E}^{\circ}_{OX}$ برای تشکیل $Co^{۲+}$ و $Co^{۳+}$ به‌ترتیب برابر $(+۰{,}۲۲۷V)$ و $(-۰{,}۴۱۸V)$ می‌باشد، بنابراین، محصول واکنش $Co^{۲+}$ است.

$$Co + ۲H^{+} \longrightarrow Co^{۲+} + H_{۲}$$

۲۰-۳۹ (الف) داریم:

$$Au^{+} + e^{-} \rightarrow Au \qquad \mathscr{E}^{\circ} = +۱{,}۶۹۱V$$

$$Au^{۳+} + ۳e^{-} \rightarrow Au \qquad \mathscr{E}^{\circ} = +۱{,}۴۹۵V$$

$\mathscr{E}^{\circ}$ نیم‌واکنش زیر را محاسبه کنید:

$$Au^{۳+} + ۲e^{-} \rightarrow Au^{+}$$

(ب) آیا یون $Au^{۲+}$ در محلول آبی دستخوش تسهیم نامتناسب می‌شود؟ (ج) آیا فلز Au با $H^{+}(aq)$ واکنش می‌دهد؟ اگر چنین است چه یونی تولید می‌شود؟

پاسخ

(الف)

$$\begin{array}{lllll} Au & \longrightarrow & Au^{+} & + & e \\ Au^{۳+} & + & ۳e & \longrightarrow & Au \\ \hline Au^{۳+} & + & ۲e & \longrightarrow & Au^{+} \end{array}$$

$$\begin{array}{lll} \Delta G^\circ & = & -nF\mathscr{E}^\circ \\ \Delta G^\circ & = & -(۱)(-۱/۶۹۱V)F \; = \; +۱/۶۹۱F \\ \Delta G^\circ & = & -(۳)(+۱/۴۹۵V)F \; = \; -۴/۴۸۵F \\ \hline \Delta G^\circ & = & \quad\quad -۲/۷۹۴F \end{array}$$

$$\mathscr{E}^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} = \frac{(-۲/۷۹۴F)}{۲F} = +۱/۳۹۷V$$

$$\Delta G^\circ = -nF\mathscr{E}^\circ = -(۳)(۲/۰۹۸V)(۹۶/۵kJ/V)$$
$$= -۶۰۷/۳kJ$$

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_f(H_۳BO_۳) - \frac{۳}{۲}\Delta G^\circ_f(H_۲O)$$
$$-۶۰۷/۳kJ = (۱mol)\Delta G^\circ_f(H_۳BO_۳) - \left(\frac{۳}{۲}mol\right) \times (-۲۳۷/۱۹kJ/mol)$$

۲۰-۴۰ **(الف)** داریم:

$Eu^{۳+} + ۳e^- \longrightarrow Eu$ $\quad\quad \mathscr{E}^\circ = -۲/۴۰۷V$

$Eu^{۳+} + e^- \longrightarrow Eu^{۲+}$ $\quad\quad \mathscr{E}^\circ = -۰/۴۲۹V$

$\mathscr{E}^\circ$ نیم‌واکنش زیر را محاسبه کنید:

$Eu^{۲+} + ۲e^- \rightarrow Eu$

(ب) آیا یون $Eu^{۲+}$ در محلول آبی دستخوش تسهیم نامتناسب می‌شود؟
(ج) آیا از واکنش $Eu^{۳+}$ و Eu، $Eu^{۲+}$ به‌دست می‌آید؟ (د) آیا فلز Eu با $H^+(aq)$ واکنش می‌دهد؟ اگر چنین است چه یونی تولید می‌شود؟

پاسخ

(الف)

$$\begin{array}{lllll} Eu^{3+} & + & 3e & \longrightarrow & Eu \\ Eu^{2+} & \longrightarrow & Eu^{3+} & + & eAu \\ \hline Eu^{2+} & + & 2e & \longrightarrow & Eu \end{array}$$

$$\begin{array}{lllll} \Delta G^\circ & = & -nF\mathscr{E}^\circ & & \\ \Delta G^\circ & = & -(3)(-2.407V)F & = & +7.221F \\ \Delta G^\circ & = & -(1)(+0.429V)F & = & -0.429F \\ \hline \Delta G^\circ & = & & & +6.792F \end{array}$$

$$\mathscr{E} = \Delta G^\circ/nF = -(+6.792F)/2F = -3.396V$$

انرژی آزاد گیبس و emf

۲۰-۴۱ نیم‌واکنش‌های زیر داده شده‌اند:

$$PbSO_4 + 2e^- \rightleftharpoons Pb + SO_4^{2-} \qquad \mathscr{E}^\circ = -0.359\ V$$

$$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb \qquad \mathscr{E}^\circ = -0.126V$$

(الف) دستگاه پیلی که از این نیم‌واکنش‌ها استفاده می‌کند را بنویسید؛ (ب) معادلهٔ واکنش پیل را بنویسید؛ (ج) $\mathscr{E}^\circ$ پیل را محاسبه کنید. (د) ΔG° واکنش پیل را تعیین کنید.

پاسخ

(الف)

$$Pb(s)|PbSO_4(s)|SO_4^{2-}(aq)||Pb^{2+}(aq)|Pb(s)$$

(ب) و (ج)

$$\begin{array}{ll} Pb + SO_4^{2-} \longrightarrow PbSO_4 + 2e & \\ & \mathscr{E}^\circ_{OX} = +0.359V \\ Pb^{2+} + 2e \longrightarrow Pb & \mathscr{E}^\circ_{red} = -0.126V \\ \hline Pb^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow PbSO_4 & \mathscr{E}^\circ_{red} = +0.233V \end{array}$$

(د)

$$\Delta G^\circ = -nF\mathscr{E}^\circ = -(2)(0.233V)(9.65 \times 10^4C)$$
$$= -4.5 \times 10^4 V.C = -4.5 \times 10^4 J = -45.0 kJ$$

۴۲-۲۰ نیم‌واکنش‌های زیر داده شده‌اند:

$$AgI + e^- \rightleftharpoons Ag + I^- \quad \mathscr{E}^\circ = -۰/۱۵۲V$$
$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag \quad \mathscr{E}^\circ = +۰/۷۹۹V$$

(الف) دستگاه پیلی که از این نیم‌واکنش‌ها استفاده می‌کند را بنویسید؛ **(ب)** معادلهٔ واکنش پیل را بنویسید؛ **(ج)** $\mathscr{E}^\circ$ پیل را محاسبه کنید. **(د)** ΔG° واکنش پیل را تعیین کنید.

پاسخ

(الف)

$$Ag(s)|AgI(s)|I^-(aq)\|Ag^+(aq)|Ag(s)$$

(ب) و **(ج)**

$$\begin{array}{ll} Ag + I^- \longrightarrow AgI + e & \mathscr{E}^\circ_{OX} = +۰/۱۵۲V \\ Ag^+ + e \longrightarrow Ag & \mathscr{E}^\circ_{red} = +۰/۷۹۹V \\ \hline Ag^+ + I^- \longrightarrow AgI & \mathscr{E}^\circ = +۰/۹۵۱V \end{array}$$

(د)

$$\Delta G^\circ = -nF\mathscr{E}^\circ = -(۱)(+۰/۹۵۱V)(۹۶/۵kJ/V)$$
$$= -۹۱/۸kJ$$

۴۳-۲۰ **(الف)** پیلی رسم کنید که واکنش زیر در آن صورت گیرد:

$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_۲O$$

(ب) $\mathscr{E}^\circ$ پیل و ΔG° واکنش را محاسبه کنید.

پاسخ

(الف)

$$Pt(s)|H_۲(g)|OH^-(aq)\|H^+(aq)|H_۲(g)|Pt(s)$$

(ب)

واکنش آندی
$$\frac{۱}{۲}H_۲ + OH^- \longrightarrow H_۲O + e$$
$$\mathscr{E}^\circ_{OX} = +۰/۸۲۸V$$

واکنش کاتدی
$$H^+ + e^- \longrightarrow \frac{۱}{۲}H_۲$$
$$\mathscr{E}^\circ_{red} = ۰/۰۰V$$

$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_۲O \quad \mathscr{E}^\circ = +۰/۸۲۸V$$

$$\Delta G^\circ = -nF\mathscr{E}^\circ = -(۱)(۰/۸۲۸V)(۹۶/۵kJ/V) = -۷۹/۹kJ$$

۲۰-۴۴ **(الف)** پیلی رسم کنید که واکنش زیر در آن صورت گیرد (در محلول اسیدی):

$$۲H_۲ + O_۲ \longrightarrow ۲H_۲O$$

(ب) $\mathscr{E}^\circ$ پیل و ΔG° واکنش را محاسبه کنید.

پاسخ

(الف)

$$Pt(s)|H_۲(g)|H^+(aq)||H^+(aq)|O_۲(g)|Pt(s)$$

(ب)

واکنش آندی	$۲H_۲ \longrightarrow ۴H^+ + ۴e$
$\mathscr{E}^\circ_{OX} = ۰/۰۰V$	
واکنش کاتدی	$۴e + ۴H^+ + O_۲ \longrightarrow ۲H_۲O$
$\mathscr{E}^\circ_{red} = +۱/۲۲۹V$	
$\mathscr{E}^\circ = +۱/۲۲۹V$	$۲H_۲ + O_۲ \longrightarrow ۲H_۲O$

$$\Delta G^\circ = -nF\mathscr{E}^\circ = -(۴)(+۱/۲۲۹V)(۹۶/۵kJ/V) = -۴۷۴/۳kJ$$

۲۰-۴۵ **(الف)** با استفاده از جدول پتانسیل الکترودها (پیوست را ببینید) emf پیل استانداردی که واکنش زیر را به‌کار می‌گیرد محاسبه کنید:

$$Cl_۲(g) + ۲Br^-(aq) \longrightarrow ۲Cl^-(aq) + Br_۲(l)$$

(ب) ΔG° واکنش چقدر است؟ **(ج)** اگر ΔH° واکنش $-۹۳/۰۹J$ باشد، ΔS° چقدر است؟

پاسخ

(الف)

$$\mathscr{E}^\circ = \mathscr{E}^\circ_{OX}(Br^-/Br_۲) + \mathscr{E}^\circ_{red}(Cl_۲/Cl^-)$$
$$= (-۱/۰۶۵۲V) + (+۱/۳۵۹۵V) = +۰/۲۹۴۳V$$

(ب)

$$\Delta G^\circ = -nF\mathscr{E}^\circ = -(۲)(+۰/۲۹۴۳V)(۹۶/۵kJ/V) = -۵۶/۷۹kJ$$

(ج)

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \Rightarrow \Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T}$$

$$\Delta S = \frac{(-۹۳/۰۹\text{kJ}) - (-۵۶/۷۹\text{kJ})}{۲۹۸/۱۵}$$
$$= -۰/۱۲۱۸\text{kJ/K} = -۱۲۱/۸\text{J/K}$$

۲۰-۴۶ **(الف)** با استفاده از پتانسیل الکترودها (پیوست را ببینید) emf پیل استانداردی که واکنش زیر را به‌کار می‌گیرد محاسبه کنید:

$$۲H_۲O_۲(aq) \longrightarrow O_۲(g) + ۲H_۲O$$

(ب) $\Delta G°$ واکنش چقدر است؟ (ج) اگر $\Delta H°$ واکنش $-۱۸۹/۴۴$kJ باشد، چقدر است؟

پاسخ

(الف)

$$\mathscr{E}° = \mathscr{E}°_{OX}(H_۲O_۲/O_۲) + \mathscr{E}°_{red}(H_۲O_۲/H_۲O)$$
$$= (-۱/۲۲۹V) + (+۱/۷۷۶V) = +۰/۵۴۷V$$

(ب)

$$\Delta G° = -nF\mathscr{E}° = -(۴)(+۰/۵۴۷V)(۹۶/۵\text{kJ/V}) = -۲۱۱/۱\text{kJ}$$

(ج)

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$$
$$\Delta S = \frac{(-۱۸۹/۴۴\text{kJ}) - (-۲۱۱/۱\text{kJ})}{۲۹۸/۱۵}$$
$$= -۰/۰۷۲۶\text{kJ/K} = -۷۲/۶\text{J/K}$$

۲۰-۴۷ در نیم‌واکنش:

$$XeF_۲(aq) + ۲H^+(aq) + ۲e^- \longrightarrow Xe(g) + ۲HF(aq)$$

(ب) انرژی آزاد تشکیل استاندارد، $\Delta G°_f$ مربوط به HF(aq) برابر $-۲۷۶/۴۸$kJ/mol است. $\Delta G°_f$ مربوط به $XeF_۲(aq)$ چقدر است؟

پاسخ

(الف)

$$XeF_2 + 2H^+ + 2e \longrightarrow Xe + 2HF \qquad \mathscr{E}^\circ_{red} = +2.64V$$

$$H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e \qquad \mathscr{E}^\circ_{OX} = 0.00V$$

$$XeF_2 + H_2 \longrightarrow Xe + 2HF \qquad \mathscr{E}^\circ = +2.64V$$

$$\Delta G^\circ = -nF\mathscr{E}^\circ = -(2)(+2.64V)(96.5kJ/V) = -509.5kJ$$

(ب)

$$\Delta G^\circ = 2\Delta G^\circ_f(HF) - \Delta G^\circ_f(XeF_2)$$

$$-509.5kJ = (2mol)(-276.48kJ/mol) - (1mol)(\Delta G^\circ_f XeF_2)$$

$$\Delta G^\circ_f(XeF_2) = -43.5kJ/mol$$

۲۰-۴۸ پتانسیل الکترودهای زیر داده شده‌اند:

$$H_3BO_3(s) + 3H^+(aq) + 3e^- \longrightarrow B(s) + 3H_2O \qquad \mathscr{E}^\circ = -0.869V$$

$$4H^+(aq) + O_2(g) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O \qquad \mathscr{E}^\circ = +1.229V$$

مقدار ΔG°_f مربوط به $H_3BO_3(s)$ را محاسبه کنید. ΔG°_f برای $H_2O(l)$ برابر $-237.19kJ/mol$ است.

پاسخ

$$B + 3H_2O \longrightarrow H_3BO_3 + 3H^+ + 3e \qquad \mathscr{E}^\circ_{OX} = +0.869V$$

$$3H^+ + \frac{3}{4}O_2 + 3e \longrightarrow \frac{3}{2}H_2O \qquad \mathscr{E}^\circ_{red} = +1.229V$$

$$B + \frac{3}{4}O_2 + \frac{3}{2}H_2O \longrightarrow H_3BO_3 \qquad \mathscr{E}^\circ = +2.098V$$

$$\Delta G^\circ = -nF\mathscr{E}^\circ = -(3)(2.098V)(96.5kJ/V) = -607.3kJ$$

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_f(H_3BO_3) - \frac{3}{2}\Delta G^\circ_f(H_2O)$$

$$-۶۰۷/۳\text{kJ} = (۱\text{mol})\Delta G_f^\circ(H_۳BO_۳) - \left(\frac{۳}{۲}\text{mol}\right) \times (-۲۳۷/۱۹\text{kJ/mol})$$

$$-۶۰۷/۳\text{kJ} = (۱\text{mol})\Delta G_f^\circ(H_۳BO_۳) - \left(\frac{۳}{۲}\text{mol}\right) \times (-۲۳۷/۱۹\text{kJ/mol})$$

$$\Delta G_f^\circ(H_۳BO_۳) = -۹۶۳/۱\text{kJ/mol}$$

۲۰-۴۹ **(الف)** با استفاده از جدول پتانسیل‌های الکترود استاندارد (پیوست را ببینید) ثابت تعادل واکنش زیر را محاسبه کنید (در ۲۵°C):

$$Ni(s) + Sn^{۲+}(aq) \rightleftharpoons Ni^{۲+}(aq) + Sn(s)$$

پاسخ

$$\mathscr{E}^\circ = \mathscr{E}^\circ_{OX}(Ni/Ni^{۲+}) + \mathscr{E}^\circ_{red}(Sn^{۲-}/Sn)$$

$$= (+۰/۲۵۰V) + (-۰/۱۳۶V) = +۰/۱۱۴V$$

$$\mathscr{E}^\circ = \frac{۰/۰۵۹۲V}{n}\log K \Rightarrow \log K = \frac{n\mathscr{E}^\circ}{۰/۰۵۹۲V}$$

$$\log K = \frac{(۲)(+۰/۱۱۴V)}{۰/۰۵۹۲V} = ۳/۸۵ \Rightarrow K = ۷/۱ \times ۱۰^۳$$

۲۰-۵۰ **(الف)** با استفاده از جدول پتانسیل‌های الکترود استاندارد (پیوست را ببینید) ثابت تعادل واکنش زیر را محاسبه کنید (در ۲۵°C):

$$Cl_۲(g) + H_۲O \rightleftharpoons H^+(aq) + Cl^-(ap) + HOCl(aq)$$

پاسخ

$$\mathscr{E}^\circ = \mathscr{E}^\circ_{OX}(Cl_۲/HOCl) + \mathscr{E}^\circ_{red}(Cl_۲/Cl^-)$$

$$\mathscr{E}^\circ = (-۱/۶۳V) + (۱/۳۶V) = -۰/۲۷V$$

$$\mathscr{E}^\circ = \frac{۰/۰۵۹۲V}{n}\log K \Rightarrow \log K = \frac{n\mathscr{E}^\circ}{۰/۰۵۹۲V}$$

$$\log K = \frac{(۱)(-۰/۲۷V)}{۰/۰۵۹۲V} = -۴/۵۶$$

$$K = ۲/۷ \times ۱۰^{-۵}$$

۲۰-۵۱ تعادل زیر در دست است:

$$۲H_۲O + ۲e^- \rightleftharpoons H_۲(g) + ۲OH^-(ap)$$

$$\mathscr{E}^\circ = -۰/۸۲۸V$$

مقدار ثابت تعادل آب، K_w را در $25°C$ محاسبه کنید:

$$H_2O \rightleftharpoons H^+(aq) + OH^-(aq)$$

پاسخ

$$H_2O \rightleftharpoons H^+(aq) + OH^-(aq)$$

$$H_2O + e \longrightarrow \frac{1}{2}H_2 + OH^- \qquad \mathscr{E}^\circ_{red} = -0/828V$$

$$\frac{1}{2}H_2 \longrightarrow H^+ + 2e \qquad \mathscr{E}^\circ_{OX} = 0/00V$$

$$H_2O \longrightarrow H^+ + OH^- \qquad \mathscr{E}^\circ = -0/828V$$

$$\log K = \frac{n\mathscr{E}^\circ}{0/0592V} = \frac{(1)(-0/828V)}{0/0592} = -14$$

$$K = 1/0 \times 10^{-14}$$

۲۰-۵۲ با استفاده از جدول پتانسیل‌های الکترود استاندارد (پیوست را ببینید) ثابت تعادل واکنش زیر را در $25°C$ محاسبه کنید:

$$4H^+(aq) + 4Br^-(aq) + O_2(g) \rightleftharpoons 2Br_2(l) + 2H_2O$$

پاسخ

$$4Br^- \rightleftharpoons 2Br_2 + 4e \qquad \mathscr{E}^\circ_{OX} = -1/065V$$

$$4H^+ + O_2 + 4e \longrightarrow 2H_2O \qquad \mathscr{E}^\circ_{red} = +1/229V$$

$$4H^+ 4Br^- + O_2 \longrightarrow 2Br_2 + 2H_2$$

$$\mathscr{E}^\circ = +0/164V$$

$$\log K = \frac{n\mathscr{E}^\circ}{0/0592} = \frac{(4)(+0/164V)}{0/0592} = 11/09$$

$$K = 102 \times 10^{11}$$

معادلهٔ نرنست

۲۰-۵۳ **(الف)** emf پیل حاصل از نیم‌پیل Mg^{2+}/Mg با غلظت M ۰٫۰۵۰۰، $[Mg^{2+}]$ و نیم‌پیل Ni^{2+}/Ni با غلظت M ۱٫۵۰، $[Ni^{2+}]$ را محاسبه کنید؛ (ب) معادلهٔ واکنش پیل را بنویسید؛ (ج) کدام الکترود مثبت است؟

پاسخ

(الف) و (ب)

$Mg(s)|Mg^{۲+}(۰/۰۵۰۰M)||Ni^{۲+}(۱/۵۰M)|Ni(s)$

$$\begin{array}{ll} Mg \longrightarrow Mg^{۲+} + ۲e & \mathscr{E}^\circ_{OX} = +۲/۳۶۳V \\ Ni^{۲+} + ۲e \longrightarrow Ni & \mathscr{E}^\circ_{red} = -۰/۲۵۰V \\ \hline Mg + Ni^{۲+} \longrightarrow Ni^{۲+} + Mg^{۲+} & \\ & \mathscr{E}^\circ = +۲/۱۱۳V \end{array}$$

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}^\circ - \frac{۰/۰۵۹۲V}{n}\log Q$$

$$\mathscr{E} = (+۲/۱۱۳V) - \frac{۰/۰۵۹۲V}{۲}\log\frac{[Mg^{۲+}]}{[Ni^{۲+}]}$$

$$= (۲/۱۱۳V) - \frac{۰/۰۵۹۲}{۲}\log\frac{۰/۰۵۰۰}{۱/۵} = +۲/۱۵۷V$$

(ج) الکترود مثبت همان کاتد یعنی $Ni^{۲+}/Ni$ است.

۲۰-۵۴ (الف) emf پیل حاصل از نیم‌پیل $Cd^{۲+}/Cd$ با غلظت $[Cd^{۲}]$ ،$۰/۰۶۰۰M$ و نیم‌پیل Ag^{+}/Ag با غلظت $[Ag^{+}]$ ،$۲/۵۰M$ را محاسبه کنید؛ (ب) معادلهٔ واکنش پیل را بنویسید؛ (ج) کدام الکترود مثبت است؟

پاسخ

(الف) و (ب)

$Cd(s)|Cd^{۲+}(۰/۰۶۰۰M)||Ag^{+}(۲/۵۰M)|Ag(s)$

$$\begin{array}{ll} Cd \longrightarrow Cd^{۲+} + ۲e & \mathscr{E}^\circ_{OX} = +۰/۴۰۲۹V \\ Ag^{+} + e \longrightarrow Ag & \mathscr{E}^\circ_{red} = +۰/۷۹۹V \\ \hline Cd + Ag^{+} \longrightarrow Ag + Cd^{۲+} & \mathscr{E}^\circ = +۱/۲۰۲۰V \end{array}$$

$$\mathscr{E}^\circ = \mathscr{E}^\circ - \frac{۰/۰۵۹۲}{n}\log Q$$

$$= \mathscr{E}^\circ - \frac{۰/۰۵۹۲}{n}\log\frac{[Cd^{۲+}]}{[Ag^{+}]^{۲}}$$

$$= (+۱/۲۰۲۰V) - \frac{۰/۰۵۹۲}{۱}\log\frac{۰/۰۶۰۰}{(۲/۵۰)^{۲}} = +۱/۲۶۱۷V$$

(ج) الکترود مثبت همان کاتد یعنی Ag^{+}/Ag است.

۲۰-۵۵ (الف) emf پیل حاصل از نیم‌پیل $Zn^{۲+}/Zn$ با غلظت $[Zn^{۲+}]$ ،$۰/۰۵۰۰M$ و نیم‌پیل $Cl_۲/Cl^{-}$ با غلظت $[Cl^{-}]$ ،$۰/۰۵۰۰M$ و فشار $Cl_۲(g)$ ،۱/۲۵ atm را محاسبه کنید؛ (ب) معادلهٔ واکنش پیل را بنویسید؛ (ج) کدام الکترود مثبت است؟

پاسخ

(الف) و **(ب)**

$Zn(s)|Zn^{۲+}(۰/۰۵۰۰\,M)||Cl^{-}(۰/۰۵۰۰\,M)|Cl_۲(۱/۲۵atm)|Pt(s)$

$$
\begin{array}{ll}
Zn \longrightarrow Zn^{۲+} + ۲e & \mathscr{E}^{\circ}_{OX} = +۰/۷۶۲۸V \\
Cl_۲ + ۲e \longrightarrow ۲Cl^{-} & \mathscr{E}^{\circ}_{red} = +۱/۳۵۹۵V \\
\hline
Zn + Cl_۲ \longrightarrow Zn^{۲+} + ۲Cl^{-} & \mathscr{E}^{\circ} = +۲/۱۲۲۳V
\end{array}
$$

$$\mathscr{E}^{\circ} = \mathscr{E}^{\circ} - \frac{۰/۰۵۹۲}{n}\log\left(\frac{[Zn^{۲+}][Cl^{-}]^{۲}}{PCl_۲}\right)$$

$$\mathscr{E} = (+۲/۱۲۲۳V) - \frac{۰/۰۵۹۲}{۲}\times\log\left(\frac{(۰/۰۵)(۰/۰۵۰)^{۲}}{۱/۲۵}\right) = +۲/۲۴۰۶V$$

(ج) الکترود منفی همان آند یعنی $Zn/Zn^{۲+}$ است.

۵۶-۲۰ **(الف)** emf پیل حاصل از نیم‌پیل $Pb^{۲+}/Pb$ با غلظت $۶/۰۰\,M$، $[Pb^{۲+}]$ و نیم‌پیل $H^{+}/H_۲$ با غلظت $۰/۰۲۰۰\,M$، $[H^{+}]$ و فشار ۲/۰۰ atm، $H_۲(g)$ را محاسبه کنید؛ **(ب)** معادلهٔ واکنش پیل را بنویسید؛ **(ج)** کدام الکترود مثبت است؟

پاسخ

(الف) و **(ب)**

$Pb(s)|Pb^{۲+}(۶/۰۰\,M)||H^{+}(۰/۰۲۰۰\,M)|H_۲(۲/۰۰atm)|Pt(s)$

$$
\begin{array}{ll}
Pb \longrightarrow Pb^{۲+} + ۲e & \mathscr{E}^{\circ}_{OX} = +۰/۱۲۶V \\
۲H^{-} + ۲e \longrightarrow H_۲ & \mathscr{E}^{\circ}_{red} = -۰/۰۰V \\
\hline
Pb + ۲H^{+} \longrightarrow Pb^{۲+} + H_۲ & \mathscr{E}^{\circ} = +۰/۱۲۶V
\end{array}
$$

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}^{\circ} - \frac{۰/۰۵۹۲}{n}\log Q$$

$$= (+۰/۱۲۶V) - \frac{۰/۰۵۹۲}{۲}\log\left(\frac{(۶/۰۰)(۲/۰۰)}{(۰/۰۲)^{۲}}\right) = -۰/۰۰۶V$$

علامت $\mathscr{E}$ به‌علت تغییر از حالت استاندارد مخالف علامت $\mathscr{E}^{\circ}$ و منفی است، لذا واکنش به‌صورتی که نوشته شده خودبه‌خود انجام نمی‌گیرد ولی در جهت مخالف انجام‌پذیر است و در نتیجه نمایش پیل به‌صورت عکس عبارت است از:

$Pt(s)|H_۲(۲/۰۰atm)|H^{+}(۰/۰۲۰۰\,M)||Pb^{۲+}(۶/۰۰\,M)|Pb(s)$

$H_۲ + Pb^{۲+} \longrightarrow Pb + ۲H^{+}$

(ج) الکترود $Pb^{۲+}/Pb$ (کاتد) مثبت است.

۵۷-۲۰ غلظت $Cd^{۲+}$ در پیل زیر چقدر است؟

$$Zn|Zn^{۲+}(۰/۰۹۰۰M)||Cd^{۲+}(?M)|Cd$$

در صورتی که emf پیل $۰/۴۰۰۰V$ باشد.

پاسخ

$$\mathscr{E}^{\circ} = \mathscr{E}^{\circ}_{OX}(Zn/Zn^{۲+}) + \mathscr{E}^{\circ}_{red}(Cd^{۲+}/Cd)$$
$$= (+۰/۷۶۲۸V) + (-۰/۴۰۲۹V) = +۰/۳۵۹۹V$$
$$Zn + Cd^{۲+}(?M) \longrightarrow Zn^{۲+}(۰/۰۹۰۰M) + Cd$$
$$n = ۲$$
$$۰/۴۰۰۰V = (+۰/۳۵۹۹V) - \frac{۰/۰۵۹۲V}{۲}\log\frac{(۰/۰۹۰۰)}{[Cd^{۲+}]} \Rightarrow [Cd^{۲+}] = ۲/۰۴M$$

۵۸-۲۰ غلظت یون Ag^{+} در پیل زیر چقدر است؟

$$Cu|Cu^{۲+}(۳/۵۰M)||Ag^{+}(?M)|Ag$$

در صورتی که emf پیل $۰/۳۵۰V$ باشد.

پاسخ

$$\mathscr{E}^{\circ} = \mathscr{E}^{\circ}_{OX}(Cu/Cu^{۲+}) + \mathscr{E}^{\circ}_{red}(Ag^{+}/Ag)$$
$$= (-۰/۳۳۷V) + (۰/۷۹۹V) = +۰/۴۶۲V$$
$$Cu + ۲Ag^{+}(?M) \longrightarrow Cu^{۲+}(۳/۵۰M) + ۲Ag$$
$$n = ۲$$
$$۰/۳۵۰V = (+۰/۴۶۲V) - \frac{۰/۰۵۹۲V}{۲}\log\left(\frac{۳/۵۰}{[Ag^{+}]^{۲}}\right)$$
$$\log\frac{۳/۵}{[Ag^{+}]^{۲}} = \frac{-۰/۱۱۲}{-۰/۰۲۹۵۸} = +۳/۷۸۶$$
$$[Ag^{+}] = ۰/۰۲۳۹M$$

۵۹-۲۰ **(الف)** با توجه به مقدار $\mathscr{E}^{\circ}$ آیا واکنش زیر که در آن تمامی مواد انحلال‌پذیر به غلظت $۱/۰۰M$ هستند در $۲۵^{\circ}C$ به‌طور خودبه‌خود صورت می‌گیرد؟

$$MnO_۲(s) + ۴H^{+}(aq) + ۲Cl^{-}(aq) \longrightarrow Mn^{۲+}(aq) + ۲H_۲O + Cl_۲(g)$$

(ب) آیا اگر غلظت هر یک از یون‌های $H^+(aq)$ و $Cl^-(aq)$ به $۱۰٫۰\,M$ افزایش یابد واکنش خودبه‌خود خواهد بود؟

پاسخ

(الف)

$$\begin{array}{ll} ۲Cl^- \longrightarrow Cl_۲ + ۲e & \mathscr{E}^\circ_{OX} = -۱٫۳۶V \\ MnO_۲ + ۴H^+ + ۲e \longrightarrow Mn^{۲+} + H_۲O & \mathscr{E}^\circ_{red} = +۱٫۲۳V \\ \hline MnO_۲ + ۴H^+ + ۲Cl^- \longrightarrow Mn^{۲+} + H_۲O + Cl_۲ & \mathscr{E}^\circ = -۰٫۱۳V \end{array}$$

با توجه به منفی بودن مقدار $\mathscr{E}^\circ$، واکنش خودبه‌خود انجام نمی‌گیرد.

(ب)

$$\mathscr{E} = (-۰٫۱۳V) - \frac{۰٫۰۵۹۲}{۲}\log\left(\frac{۱}{(۱۰٫۰)^۴(۱۰٫۰)^۲}\right) = +۰٫۰۵V$$

با توجه به مثبت بودن $\mathscr{E}$، واکنش خودبه‌خود انجام‌پذیر است.

۲۰-۶۰ در نیم‌واکنش

$$Cr_۲O_۷^{۲-} + ۱۴H^+ + ۶e^- \longrightarrow ۲Cr^{۳+} + ۷H_۲O$$

$\mathscr{E}^\circ$ برابر $+۱٫۳۳V$ است. پتانسیل را در حالتی که غلظت $H^+(aq)$ به $۰٫۱۰۰\,M$– کاهش یابد، به‌دست آورید.

پاسخ

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}^\circ - \frac{۰٫۰۵۹۲V}{۶}\log\left(\frac{[Cr^{۳+}]^۲}{[Cr_۲O_۷^{۲-}][H^+]^{۱۴}}\right)$$

$$\mathscr{E} = (+۱٫۳۳V) - \frac{۰٫۰۵۹۲}{۶}\log\left(\frac{۱}{(۱)(۰٫۱۰۰)^{۱۴}}\right) = ۱٫۱۹V$$

۲۰-۶۱ برای نیم‌واکنشی به‌صورت زیر:

$$M^{۲+} + ۲e^- \rightleftharpoons M$$

موارد زیر چه تأثیری بر روی پتانسیل الکترود خواهند داشت؟ **(الف)** دوبرابر شدن غلظت $M^{۲+}$، **(ب)** نصف‌شدن غلظت $M^{۲+}$.

پاسخ

(الف)

$$M^{2+} + 2e \longrightarrow M$$

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}^\circ - \frac{0.0592}{2}\log\left(\frac{1}{[M^{2+}]}\right)$$

$$= \mathscr{E}^\circ(0.0296V)\log\frac{1}{2} = \mathscr{E}^\circ + 0.008904V$$

(ب)

$$\mathscr{E}^\circ = \mathscr{E}^\circ - \frac{0.0592}{2}\log\left(\frac{1}{0.500}\right) = \mathscr{E}^\circ - (0.0296V)(0.301)$$

$$= \mathscr{E}^\circ - 0.008904V$$

۲۰-۶۲ پیل استاندارد زیر را درنظر بگیرید:

$$Sn|Sn^{2+}||Pb^{2+}|Pb$$

(الف) مقدار $\mathscr{E}^\circ$ پیل را محاسبه کنید؛ **(ب)** هنگامی‌که پیل کار می‌کند غلظت Sn^{2+} افزایش و غلظت Pb^{2+} کاهش می‌یابد. هنگامی‌که emf پیل صفر باشد غلظت یون‌ها چقدر خواهد بود؟ فرض کنید حجم محلول‌های مورد استفاده در هریک از الکترودها یکسان باشد.

پاسخ

(الف)

$$Sn + Pb^{2} \longrightarrow Sn^{2+} + Pb$$

$$\mathscr{E}^\circ = \mathscr{E}^\circ_{OX}(Sn/Sn^{2+}) + \mathscr{E}^\circ_{red}(Pb^{2+}/Pb)$$

$$\mathscr{E}^\circ = (0.136V) + (-0.126V) = +0.010V$$

(ب)

$$0 = (+0.010V) - \frac{0.0592}{2}\log\left(\frac{[Sn^{2+}]}{[Pb^{2+}]}\right)$$

$$\log\left(\frac{[Sn^{2+}]}{[Pb^{2+}]}\right) = \frac{(-0.010V)}{0.0296} \Rightarrow \frac{[Sn^{2+}]}{[Pb^{2+}]} = 2.18$$

اگر x برابر با کاهش غلظت Pb^{2+} باشد، در این‌صورت داریم:

$$[Pb^{2+}] = 1.00 - x, [Sn^{2+}] = 1.00 + x$$

$$\frac{۱٫۰۰ + x}{۱٫۰۰ - x} = ۲٫۱۸ \qquad x = ۰٫۳۷۱$$

$$[Pb^{۲+}] = ۱٫۰۰ - ۰٫۳۷۱ = ۰٫۶۳M$$

$$[Sn^{۲+}] = ۱٫۰۰ + ۰٫۳۷۱ = ۱٫۳۷M$$

۲۰-۶۳ **(الف)** emf پیل حاصل از دو نیم‌پیل $H^+/H_۲$ را که در یکی از آن‌ها $[H^+]$ برابر $۰٫۰۲۵۰M$ و در دیگری $[H^+]$ برابر $۵٫۰۰M$ است، تعیین کنید. فشار $H_۲(g)$ در هر دو نیم‌پیل برابر ۱٫۰۰ atm است؛ **(ب)** معادله‌ای برای «واکنش پیل» بنویسید؛ **(ج)** در صورتی که فشار $H_۲(g)$ در پیل آند به ۲٫۰۰ atm و در نیم‌پیل کاتد به ۰٫۱۰۰ atm تغییر یابد، emf پیل را تعیین کنید.

پاسخ

(الف) و **(ب)**

$$Pt(s)|H_۲(۱atm)|H^+(۰٫۰۲۵M)\|H^+(۵٫۰۰M)|H_۲(۱atm)|Pt(s)$$

$$H_۲(۱atm) + ۲H^+(۵٫۰۰M) \longrightarrow H_۲(۱atm) + ۲H^+(۰٫۰۲۵M)$$

$$\mathscr{E} = ۰ - \frac{۰٫۰۵۹۲}{۲}\log\left(\frac{(۰٫۰۲۵۰)^۲}{(۵٫۰۰)^۲}\right)$$

$$= -(۰٫۰۲۹۶V)(-۴٫۶۰۲) = ۰٫۱۳۶V$$

(ج)

$$H_۲(۲٫۰۰atm) + ۲H^+(۵٫۰۰M) \longrightarrow H_۲(۰٫۱۰۰atm) + ۲H^+(۰٫۰۲۵۰M)$$

$$\mathscr{E} = ۰ - \frac{۰٫۰۵۹۲}{۲}\log\left(\frac{(۰٫۰۲۵۰)^۲(۰٫۱۰۰)}{(۵٫۰۰)^۲(۲٫۰۰)}\right) = +۰٫۱۷۵V$$

۲۰-۶۴ **(الف)** emf پیل حاصل از دو نیم‌پیل $Ga^{۳+}/Ga$ را که در یکی از آن‌ها $[Ga^{۳+}]$ برابر $۲٫۰۰M$ و در دیگری $[Ga^{۳+}]$ برابر $۰٫۳۰۰M$ است، تعیین کنید.
(ب) معادلهٔ «واکنش پیل» را بنویسید؛ **(ج)** کدام الکترود منفی است؟

پاسخ

(الف) و **(ب)**

$$Ga(s)|Ga^{۳+}(۰٫۳۰۰M)\|Ga^{۳+}(۲٫۰۰M)|Ga(s)$$

$$Ga(s) + Ga^{۳+}(۲٫۰۰M) \longrightarrow Ga^{۳+}(۰٫۳۰۰M) + Ga(s)$$

$$\mathscr{E} = ۰ - \frac{۰٫۰۵۹۲}{۳}\log\left(\frac{(۰٫۳۰۰)}{(۲٫۰۰)}\right)$$

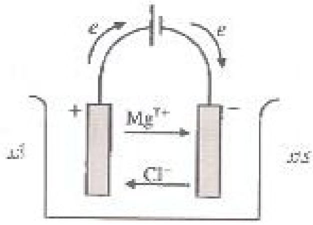
$\mathscr{E} = (-۰٫۰۱۹۷۳V)(۰٫۸۲۳۹) = +۰٫۰۱۶۲V$

(ج) الکترودی که در آن $[Ga^{۲+}] = ۰٫۳۰۰M$ است منفی می‌باشد.

مسئله‌های طبقه‌بندی‌نشده

۲۰-۶۵ یک پیل برای الکترولیز $MgCl_۲$ مذاب بین الکترودهی بی‌اثر رسم کنید. موارد زیر را بر روی پیل مشخص کنید: **(الف)** علامت الکترودها؛ **(ب)** کاتد و آند؛ **(ج)** جهت حرکت یون‌ها؛ **(د)** جهت حرکت الکترون‌ها؛ **(هـ)** واکنش‌های الکترودی.

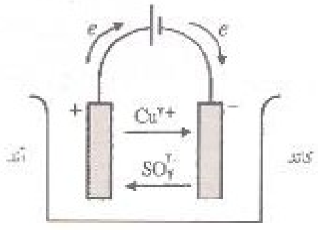
پاسخ



نیم‌واکنش آندی	$۲Cl^- \longrightarrow Cl_۲ + ۲e$
نیم‌واکنش کاتدی	$Mg^{۲+} + ۲e \longrightarrow Mg$
واکنش کلی	$۲Cl^- + Mg^{۲+} \longrightarrow Cl_۲ + Mg$

۲۰-۶۶ یک پیل برای الکترولیز محلول $CaSO_۴$ بین الکترودهای Cu رسم کنید. موارد زیر را بر روی پیل مشخص کنید: **(الف)** علامت الکترودها؛ **(ب)** کاتد و آند؛ **(ج)** جهت حرکت یون‌ها؛ **(د)** جهت حرکت الکترون‌ها؛ **(هـ)** واکنش‌های الکترودی.

پاسخ



نیم‌واکنش آندی	$Cu \longrightarrow Cu^{۲+} + ۲e$
نیم‌واکنش کاتدی	$Cu^{۲+} + ۲e \longrightarrow Cu$
واکنش کلی	$Cu + Cu^{۲+} \longrightarrow Cu^{۲+} + Cu$

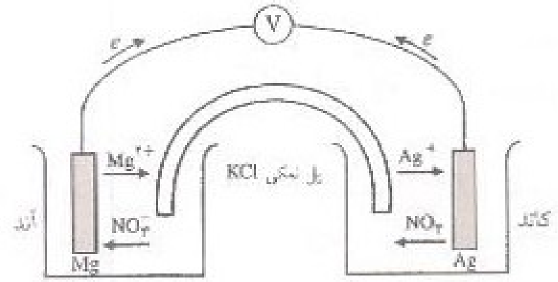
فلز Cu از آند وارد محلول می‌شود و یون $Cu^{۲+}$ از محلول بر روی کاتد رسوب می‌کند.

۲۰-۶۷ پیل ولتایی رسم کنید که واکنش آن به قرار زیر باشد:

$$Mg(s) + 2Ag^{+}(aq) \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + 2Ag(s)$$

موارد زیر را بر روی پیل مشخص کنید: **(الف)** علامت الکترودها؛ **(ب)** کاتد و آند؛ **(ج)** جهت حرکت یون‌ها؛ **(د)** جهت حرکت الکترون‌ها؛ **(هـ)** واکنش‌های الکترودی؛ **(و)** ولتاژ پیل.

پاسخ



$Mg \longrightarrow Mg^{2+} + 2e$ نیم‌واکنش آندی

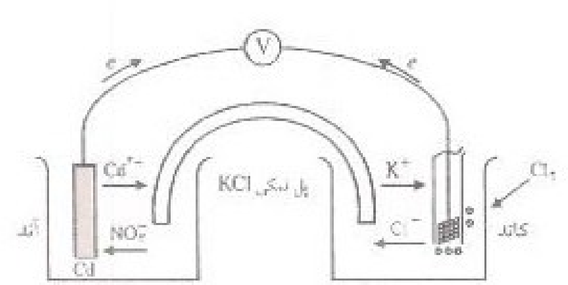
$Ag^{+} + e \longrightarrow Ag$ نیم‌واکنش کاتدی

۲۰-۶۸ پیل ولتایی رسم کنید که واکنش آن به قرار زیر باشد:

$$Cd(s) + Cl_2(g) \longrightarrow Cd^{2+}(aq) + 2Cl^{-}(aq)$$

موارد زیر را بر روی پیل مشخص کنید: **(الف)** علامت الکترون‌ها؛ **(ب)** کاتد و آند؛ **(ج)** جهت حرکت یون‌ها؛ **(د)** جهت حرکت الکترون‌ها؛ **(هـ)** واکنش‌های الکترودی؛ **(و)** ولتاژ پیل.

پاسخ



$Cd \longrightarrow Cd^{2+} + e$ نیم‌واکنش آندی

$Cl_2 + 2e \longrightarrow 2Cl^{-}$ نیم‌واکنش کاتدی

۲۰-۶۹ در فرایند هال، آلومینیم از الکترولیز Al_2O_3 مذاب تولید می‌شود. واکنش‌های الکترودی عبارتند از:

آند: $C + 2O^{2-} \longrightarrow CO_2 + 4e^-$

کاتد: $3e^- + Al^{3+} \longrightarrow Al$

در این فرایند، کربنی که آند را تشکیل می‌دهد به‌تدریج به‌وسیلهٔ واکنش آندی مصرف می‌شود. در مدت زمان لازم برای رسوب کردن ۱٫۰۰kg آلومینیم چه مقدار از کربن آند خورده می‌شود؟

پاسخ

$$?gC = 1000\,gAl\left(\frac{3F}{27.0\,gAl}\right)\left(\frac{12.0\,gC}{4F}\right) = 333\,gC$$

۲۰-۷۰ زمان لازم برای تولید آلومینیم به‌وسیلهٔ فرایند هال (مسئلهٔ ۲۰-۶۹ را ببینید) جهت ساختن جعبه‌ای از قوطی‌های نوشابه (۲۴ قوطی) چقدر است؟ اگر برای هر قوطی ۵٫۰۰g آلومینیم به‌کار رود، جریان ۵۰۰۰۰A به‌کار گرفته شود و کارایی پیل ۹۰٫۰٪ باشد.

پاسخ

$$?s = 24can\left(\frac{5.00\,AAl}{1can}\right)\left(\frac{3F}{27.0\,gAl}\right)\times\left(\frac{96500\,C}{1F}\right)\left(\frac{1s}{50000\,C}\right)\left(\frac{100}{90}\right) = 28.6s$$

۲۰-۷۱ چند ساعت طول می‌کشد تا تمام Ni موجود در ۲۰۰mL محلول $0.350\,M$، NI^{2+} با استفاده از جریان ۰٫۶۵۰A رسوب کند؟

پاسخ

$$?molNi = 200\,mlSoln\left(\frac{0.350\,molNi^{2-}}{1000\,mlSoln}\right) = 0.0700\,molNi^{2+}$$

$$?hr = 0.0700\,molNi^{2+}\left(\frac{2F}{1molNi^{2+}}\right)$$

$$\times\left(\frac{96500\,C}{1F}\right)\left(\frac{1s}{0.650\,C}\right)\left(\frac{1min}{60\,s}\right)\left(\frac{1hr}{60\,min}\right) = 5.77hr$$

۲۰-۷۲ در پیل

$Sn|Sn^{2+}||H^+,\ BiO^+|\ Bi$

$\mathscr{E}^\circ$ برابر ۰٫۴۶۵V است. با استفاده از emf پیل و $\mathscr{E}^\circ$ زوج Sn^{2+}/Sn، $\mathscr{E}^\circ$ نیم‌واکنش BiO^+/Bi را محاسبه کنید.

پاسخ

$Sn|Sn^{2+}||H^+, BiO^+|Bi$

$\mathscr{E}^\circ = \mathscr{E}^\circ_{OX}(Sn/Sn^{2+}) + \mathscr{E}^\circ_{red}(BiO/Bi)$

$+0/456V = +0/136V + \mathscr{E}^\circ_{red}(BiO^+/Bi)$

$\mathscr{E}^\circ_{red}(BiO^+/Bi) = +0/320V$

۲۰-۷۳ واکنش‌های زیر در $25°C$ صورت گرفته و غلظت تمام مواد انحلال‌پذیر موجود $1M$ است:

$Zn + Pb^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + Pb$

$Ti + Zn^{2+} \longrightarrow Ti^{2+} + Zn$

$2Lu + 3Ti^{2+} \longrightarrow 2Lu^{3+} + 3Ti$

فقط با استفاده از اطلاعات، پیش‌بینی کنید آیا واکنش‌های زیر تحت همان شرایط صورت می‌گیرند؟

(الف) $Pb + Ti^{2+} \longrightarrow Pb^{2+} + Ti$

(ب) $2Lu + 3Pb^{2+} \longrightarrow 2Lu^{3+} + 3Pb$

(ج) $2Lu^{3+} + 3Zn \longrightarrow 3Zn^{2+} + 2Lu$

پاسخ $\mathscr{E}^\circ_{red}(Pb^{2+}/Pb)$ مثبت‌تر از $\mathscr{E}^\circ_{red}(Zn^{2+}/Zn)$ می‌باشد.

$Zn + Pb^{2+} \longrightarrow Pb + Zn^{2+}$

$\mathscr{E}^\circ_{red}(Zn^{2+}/Zn)$ مثبت‌تر از $\mathscr{E}^\circ_{red}(Ti^{2+}/Ti)$ است

$Ti + Zn^{2+} \longrightarrow Ti^{2+} + Zn$

$\mathscr{E}^\circ_{red}(Ti^{2+}/Ti)$ مثبت‌تر از $\mathscr{E}^\circ_{red}(Lu^{3+}/Lu)$ است

$2Lu + 3Ti^{2+} \longrightarrow 2Lu^{3+} + 3Ti$

بنابراین، ترتیب پتانسیل کاهش این چهار الکترود به‌صورت زیر است

$Pb^{2+}/Pb > Zn^{2+}/Zn > Ti^{2+}/Ti < Lu^{3+}/Lu$

وقتی که دو نیم‌واکنش الکترودی کنار هم قرار گیرند، نیم‌واکنشی با پتانسیل کاهش مثبت‌تر کاهیده می‌شود و نیم‌واکنش دیگر اکسیده می‌گردد.

(الف) واکنش انجام‌پذیر نیست.

$$Pb + Ti^{۲+} \longrightarrow Pb^{۲+} + Ti$$

(ب) واکنش انجام‌پذیر است.

$$۲Lu + ۳Pb^{۲+} \longrightarrow ۳Pb + ۲Lu^{۳-}$$

(ج) واکنش انجام‌پذیر نیست.

$$۲Lu^{۳+} + ۳Zn \longrightarrow ۳Zn^{۲+} + ۲Lu$$

۲۰-۷۴ **(الف)** با استفاده از پتانسیل‌های الکترود استاندارد (پیوست را ببینید) emf پیل استانداردی براساس واکنش پیل زیر را محاسبه کنید:

$$I_۲(s) + H_۲S(aq) \longrightarrow S_{(\text{راستگوشه})} + ۲H^{-}(aq) + ۲I^{-}(aq)$$

(ب) $\Delta G°$ واکنش چقدر است؟ **(ج)** اگر $\Delta S°$ واکنش $+۱۱/۷kJ/K$ باشد، $\Delta H°$ آن چقدر است؟

پاسخ

(الف)

$$I_۲(s) + H_۲S(aq) \longrightarrow S(s) + ۲H^{+}(aq) + ۲I^{-}(aq)$$
$$\mathscr{E}° = \mathscr{E}°_{OX}(H_۲S/S) + \mathscr{E}°_{red}(I_۲/I^{-}) = (-۰/۱۴۲V) + (۰/۵۳۶V) = +۰/۳۹۴V$$

(ب)

$$\Delta G° = -nF\mathscr{E}° = -(۲)(۹۶/۵kJ/V)(+۰/۳۹۴V) = ۷۶/۰kJ$$

(ج)

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$$
$$\Delta H° = -۷۶/۰kJ + (۲۹۸K)(۰/۰۱۱۷kJ/K) = -۷۲/۵kJ$$

۲۰-۷۵ $\mathscr{E}°$ نیم‌واکنش

$$PbBr_۲(s) + ۲e^{-} \longrightarrow Pb(s) + ۲Br^{-}(aq)$$

را با استفاده از داده‌های زیر محاسبه کنید:

$$PbBr_۲(s) \rightleftharpoons Pb^{۲+}(aq) + ۲Br^-(aq)$$
$$K_{SP} = ۴/۶۰ \times ۱۰^{-۶}$$
$$Pb^{۲+}(aq) + ۲e^- \longrightarrow Pb(s)$$
$$\mathscr{E}^\circ = -۰/۱۲۶V$$

پاسخ

$$\mathscr{E}^\circ = \frac{۰/۰۵۹۱۶V}{n}\log K = \frac{۰/۰۵۹۱۶K}{۲}\log(۴/۶۰ \times ۱۰^{-۶}) = -۰/۱۵۸V$$
$$\mathscr{E}^\circ = \mathscr{E}^\circ_{OX}(Pb/Pb^{۲+}) + \mathscr{E}^\circ_{red}(PbBr_۲/Pb, Br^-) - ۰/۱۵۸V$$
$$= +۰/۱۲۶V + \mathscr{E}^\circ_{red}(PbBr_۲/Pb, Br^-)$$
$$\mathscr{E}^\circ_{red}(PbBr_۲/Pb, Br^-) = -۰/۲۸۴V$$

۷۶-۲۰ شیوه‌هایی برای افزایش emp پیلی براساس واکنش زیر پیشنهاد کنید:

$$Fe(s) + ۲H^+(aq) \longrightarrow Fe^{۲+}(aq) + H_۲(g)$$

پاسخ افزایش غلظت مواد اولیه و کاهش غلظت مواد حاصل باعث افزایش emf پیل می‌شود. بنابراین، افزایش $[H^+]$ و کاهش فشار $H_۲$ و کاهش $[Fe^{۲+}]$ پیشنهاد می‌شود.

۷۷-۲۰ چرا اندازه‌گیری چگالی الکترولیت یک باتری انبارهٔ سربی وضعیت شارژ آن باتری را نشان می‌دهد؟

پاسخ باتری انباره سربی براساس واکنش زیر عمل می‌کنند
نیم‌واکنش آندی:

$$Pb(s) + SO_۴^{۲-} \longrightarrow PbSO_۴(s) + ۲e$$

نیم‌واکنش کاتدی:

$$PbO_۲(s) + SO_۴^{۲-} + ۲H^+ + ۲e \longrightarrow PbSO_۴(s) + ۲H_۲O$$

وقتی باتری عمل می‌کند، $H_۲SO_۴$ مصرف می‌شود، بنابراین، چگالی الکترولیت کاهش می‌یابد.

۲۱

نافلزات، بخش I: هیدروژن و هالوژن‌ها

حل مسئله‌ها

هیدروژن

۲۱-۱ هیدروژن به چه صورت‌هایی در طبیعت یافت می‌شود.

پاسخ هیدروژن در آب، هیدروکربن‌ها (موجود در زغال‌سنگ، نفت و گاز طبیعی) برخی کانی‌ها (نظیر خاک رس و هیدرات‌ها) و ترکیب‌های آلی که تشکیل‌دهندهٔ بخش اصلی مواد گیاهی و جانوری است، وجود دارد.

۲۱-۲ چهار روش صنعتی برای تولید هیدروژن از آب بیان کنید.

پاسخ (**الف**) فرایند رفورمینگ، (**ب**) واکنش گاز آب، (**ج**) واکنش آهن گداخته و بخار آب، (**د**) کراکینگ مواد نفتی، (**هـ**) الکترولیز محلول سدیم، (**و**) الکترولیز آب

۲۱-۳ معادلهٔ شیمیایی واکنش هیدروژن با اجزای زیر را بنویسید:
(**الف**) $Na(s)$؛ (**ب**) $Ca(s)$؛ (**ج**) $Cl_۲(g)$؛ (**د**) $N_۲(g)$؛ (**هـ**) $Cu_۲O(s)$؛ (**و**) $CO(g)$؛ (**ز**) $WO_۳(s)$.

پاسخ

(**الف**) $Na(s) + H_۲(g) \rightarrow ۲NaH(s)$

(ب) $Ca(s) + H_2(g) \rightarrow CaH_2(s)$

(ج) $Cl_2 + H_2(g) \rightarrow 2HCl(g)$

(د) $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$

(هـ) $Cu_2O(s) + H_2(g) \rightarrow 2Cu(s) + H_2O(g)$

(و) $CO(g) + H_2(g) \rightarrow CH_3OH(l)$

(ز) $WO_3(s) + 3H_2(g) \rightarrow W(s) + 3H_2O(g)$

۲۱-۴ معادلهٔ شیمیایی واکنش تهیهٔ هیدروژن از اجزای زیر را بنویسید:
(الف) $Na(s)$ و H_2O؛ **(ب)** $Fe(s)$ و بخار آب؛ **(ج)** $Zn(s)$ و $H^+(aq)$؛ **(د)** $Zn(s)$ و $OH^-(aq)$؛ **(هـ)** $C(s)$ و بخار آب؛ **(و)** $CH_4(g)$ و بخار آب؛ **(ز)** $CaH_2(s)$ و H_2O.

پاسخ

(الف) $2Na(s) + 2H_2O \longrightarrow 2Na^+ + 2OH^- + H_2(g)$

(ب) $3Fe(s) + 4H_2O(g) \longrightarrow Fe_3O_4 + 4H_2(g)$

(ج) $Zn(s) + 2H^+ \longrightarrow Zn^{2+} + H_2(g)$

(د) $Zn(s) + 2OH^- + 2H_2O \longrightarrow Zn(OH^{2-})_4 + H_2(g)$

(هـ) $C(s) + H_2O \longrightarrow Co(g) + H_2(g)$

(و) $CH_4(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + 3H_2(g)$

(ز) $CaH_2(s) + 2H_2O \longrightarrow Ca^{2+} + 2OH^- + 2H_2(g)$

۲۱-۵ آیا خواص فیزیکی هیدروژن چگونه ماهیت نیروهای لاندن بین مولکول‌های H_2 را منعکس می‌کند؟

پاسخ دمای ذوب پایین، دمای جوش پایین، و دمای بحرانی پیین نشان‌دهندهٔ ضعیف بودن نیروهای لاندن بین مولکول‌های H_2 است. این نیروها به دلیل کوچک بودن ابر الکترونی مولکول، نسبتاً ضعیف‌اند.

۲۱-۶ خواص و ساختار ترکیب‌های زیر را توصیف کنید: **(الف)** هیدریدهای نمک‌گون؛ **(ب)** هیدریدهای درون‌شبکه‌ای؛ **(ج)** هیدریدهای کمپلکسی؛ **(د)** هیدریدهای کووالانسی.

پاسخ

(الف) هیدریدهای نمک‌گون یونی و شامل H^- هستند. اجسامی بلورین با دمای ذوب بالا که محلول مذاب آنها رسانای الکتریسیته است و در اثر ترکیب‌شدن با آب، هیدروژن آزاد می‌کنند.

(ب) هیدروژن فقط در منافذ درون‌شبکه‌ای بلور فلز جذب می‌شود. هیدریدهای درون‌شبکه‌ای به فلزاتی که آنها را به‌وجود آورده‌اند شباهت دارد.

(ج) هیدریدها کمپلکس نمک‌هایی هستند که در آن‌ها یک اتم مرکزی به‌وسیله تعداد زیادی هیدروژن احاطه شده است، مانند AlH_4^-. از ترکیب این هیدریدها با آب هیدروژن تولید می‌شود.

(د) هیدریدهای کووالانسی ترکیب‌های مولکولی هستند که به‌وسیله بیشتر نافلزات تشکیل می‌شوند و شامل گازهای ساده، مانند HCl، تا ترکیب‌های مولکولی سنگین مانند هیدروکربن‌ها و سیلان‌ها می‌باشند.

۲۱-۷ خواص فیزیکی و واکنش‌های دو هیدرید CaH_2 و HCl با آب را با هم مقایسه کنید.

پاسخ CaH_2 جامدی یونی و بلوری است. در اثر واکنش با آب $H_2(g)$ و $Ca(OH)_2$ تولید می‌کند. HCl گازی با پیوند کووالانسی است. این گاز در آب یونیده می‌شود و هیدروکلریک اسید، $H^+(aq)$ و $Cl^-(aq)$ تولید می‌کند.

۲۱-۸ نقش کاتالیزوری Pd، Pt و Ni در واکنش‌های کاهشی ترکیب‌ها به‌وسیلهٔ هیدروژن را توضیح دهید.

پاسخ این فلزات، با هیدروژن ایجاد هیدریدهای درون‌شبکه‌ای می‌کنند و این هیدروژن‌های جذب‌شده اتمی نسبت به مولکول هیدروژن خیلی فعالتر هستند.

۲۱-۹ جرم (الف) Al؛ (ب) Zn؛ و (ج) Zn مورد نیاز برای آزاد شدن $H_2(g)$ ۱٫۰۰۰g از مقدار زیادی اسید را محاسبه کنید.

پاسخ

(الف)

$$2Al(s) + 6H^+ \longrightarrow 2Al^{3+} + 3H_2(g)$$

$$?gAl = 1.00gH_2\left(\frac{1molH_2}{2.01gH_2}\right)\left(\frac{2molAl}{3molH_2}\right)\times\left(\frac{26.98gAl}{1molAl}\right) = 8.922gAl$$

(ب)

$$Zn(s) + 2H^+ \longrightarrow Zn^{2+} + H_2(g)$$

$$?gZn = 1.00gH_2\left(\frac{1molH_2}{2.01gH_2}\right)\left(\frac{1molZn}{1molH_2}\right)\times\left(\frac{65.38gZn}{1molZn}\right) = 32.43gZn$$

(ج)

$$Sn(g) + 2H^+ \longrightarrow Sn^{2+} + H_2(g)$$

$$?gSn = 1.00gH_2\left(\frac{1molH_2}{2.01gH_2}\right)\left(\frac{1molSn}{1molH_2}\right)\times\left(\frac{118.9gSn}{1molSn}\right) = 58.87gSn$$

۲۱-۱۰ جرم هیدروژن حاصل از واکنش‌های زیر را محاسبه کنید: (الف) ۶٫۰۰g ،Na(s) با مقدار زیادی آب؛ (ب) ۶٫۰۰g ،NaH(s) با مقدار زیادی آب؛ و (ج) ۶٫۰۰g ،$LiAlH_4$ با مقدار زیادی آب (که در آن H_2، $Al(OH)_3$ و LiOH به‌دست می‌آید).

پاسخ

$$2Na(s) + 2H_2O \longrightarrow 2Na^+ + 2OH^- + H_2(g)$$

$$?gH_2 = 6{,}00gNa\left(\frac{1molNa}{22{,}99gNa}\right)\left(\frac{1molH_2}{2molNa}\right)\times\left(\frac{2{,}01gH_2}{1molH_2}\right) = 0{,}2631gH_2$$

ب)

$$2NaH + 2H_2O \longrightarrow 2Na^+ + 2OH^- + 2H_2(g)$$

$$?gH_2 = 6{,}00gNaH\left(\frac{1molNaH}{24{,}00gNaH}\right)\times\left(\frac{2molH_2}{2molNaH}\right)\left(\frac{2{,}01gH_2}{1molH_2}\right) = 0{,}5040gH_2$$

ج)

$$LiAlH_4(s) + 4H_2O \longrightarrow Li^+ + OH^- + Al(OH)_3(s) + 4H_2(g)$$

$$?gH_2 = 6{,}00gLiAlH_4\left(\frac{1molLiAlH_4}{37{,}95gLiAlH_4}\right)\times\left(\frac{4molH_2}{1molLiAlH_4}\right)\left(\frac{2{,}01gH_2}{1molH_2}\right) = 1{,}275gH_2$$

۲۱-۱۱ **(الف)** از لحاظ نظری چند گرم هیدروژن برای کاهش $1{,}00kg$ از $WO_3(s)$ و تولید $W(s)$ موردنیاز است؟ **(ب)** این مقدار $H_2(g)$ در STP چه حجمی را اشغال می‌کند؟

پاسخ

(الف)

$$WO_3 + 3H_2(g) \longrightarrow W(s) + 3H_2O(g)$$

$$?gH_2 = 1000gWO_3\left(\frac{1molWO_3}{231{,}8gWO_3}\right)\times\left(\frac{3molH_2}{1molWO_3}\right)\left(\frac{2{,}01gH_2}{1molH_2}\right) = 26{,}1gH_2$$

ب)

$$?LH_2 = 26{,}1gH_2\left(\frac{22{,}4LH_2}{2{,}01gH_2}\right) = 289LH_2$$

۲۱-۱۲ **(الف)** جرم $22{,}4L$ از $H_2(g)$ در STP چقدر است؟ **(ب)** فرض کنید از لحاظ حجمی شامل $78{,}1\%\,N_2(g)$، $20{,}9\%\,O_2(g)$ و $1{,}0\%\,Ar(g)$ است. جرم $22{,}4L$ هوا را در STP محاسبه کنید. **(ج)** اگر بالنی به حجم $22{,}4L$ در STP با $H_2(g)$ پر شود، تفاوت بین جرم $22{,}4L$ هوا و $22{,}4L$ از $H_2(g)$ تقریباً برابر با مقدار نیروی بالابرندگی هیدروژن خواهد بود. حساب کنید مقدار معینی از هیدروژن چند برابر جرم خود را می‌تواند بالا ببرد.

پاسخ

(الف)

$$?gH = ۲۲٫۴LH_۲\left(\frac{۱molH_۲}{۲۲٫۴LH_۲}\right)\left(\frac{۲٫۰۱gH_۲}{۱molH_۲}\right) = ۲٫۰۱gH_۲$$

(ب) از آنجایی که ۲۲٫۴ لیتر در شرایط متعارفی حجم یک مول است، جرم این حجم هوا برابر است با:

$$\left.\begin{array}{l}(۰٫۷۸۱molN_۲)\left(\frac{۲۸٫۰gN_۲}{۱molN_۲}\right) = ۲۱٫۸۷gN_۲\\(۰٫۲۰۹molO_۲)\left(\frac{۳۲٫۰gO_۲}{۱molO_۲}\right) = ۶٫۶۹gO_۲\\(۰٫۰۱۰molAr)\left(\frac{۳۹٫۹gAr}{۱molAr}\right) = ۰٫۴۰gAr\end{array}\right\} = ۲۹٫۰ \text{ هوا}$$

(ج) نیروی بالابرندگی هیدروژن

$$۲۹٫۰g - ۲٫۰g = ۲۷٫۰g$$

$$(۲۷٫۰g)(۲٫۰۱g) = ۱۳٫۴$$

۱۳٫۴ برابر جرم خود را بالا می‌برند.

هالوژن‌ها

۲۱-۱۳ منابع اصلی هالوژن‌ها در طبیعت چیست؟

پاسخ هالوژن‌ها معمولاً به‌صورت یون هالید وجود دارند. فلوئوروسپات، $CaF_۲$، کریولیت، $Na_۳AlF_۶$، و فلوئوروآپاتیت، $Ca_۵(PO_۴)_۳F$، از منابع مهم فلوئور هستند. کلر، برم، و ید در آب دریا به‌صورت یون هالید وجود دارند. نمک طعام، NaCl، منبع مهم کلر است. شورآب چاه‌های نفت، سدیم یدات ($NaIO_۳$) و سدیم پریدات ($NaIO_۴$) از منابع ید به‌شمار می‌روند.

۲۱-۱۴ کاربردهای مهم صنعتی هالوژن‌ها را توضیح دهید.

پاسخ کاربردهای مهم صنعتی هالوژن‌ها به‌طور کامل در بخش ۲۱ـ۱۳ کتاب درسی توضیح داده شده است.

(الف)

$$CaF_۲(s) + H_۲SO_۴(l) \longrightarrow CaSO_۴(s) + ۲HF(g)$$

$$K_۲CO_۳(s) + ۲HF(l) \longrightarrow ۲KF(s) + CO_۲(g) + H_۲O$$

$$KF(s) + HF(l) \longrightarrow KHF_۲(۱)$$

$$2KHF_2(l) \xrightarrow[\text{گرما}]{\text{الکترولیز}} H_2(g) + F_2(g) + 2KF$$

(ب)

$$2NaCl(l) \xrightarrow[\text{گرما}]{\text{الکترولیز}} 2Na(l) + Cl_2(g)$$

الکترولیز محلول آبی

$$2Na^+ + 2Cl^- + 2H_2O \xrightarrow{\text{الکترولیز}} H_2(g) + Cl_2(g) + 2Na^+ + 2OH^-$$

(ج)

$$2Br^- + Cl_2(g) \longrightarrow 2Cl^- + Br_2(l)$$

(د)

$$2IO_3^- + 5HSO_3^- \longrightarrow I_2(s) + 5SO_4^{2-} + 3H^+ + H_2O$$

(هـ)

$$PBr_3(l) + 3H_2O \longrightarrow 3HBr(g) + H_3PO_3(aq)$$

۲۱-۱۵ معادله‌های شیمیایی تهیهٔ ترکیب‌های زیر را بنویسید: **(الف)** F_2 از CaF_2؛ **(ب)** Cl_2 از NaCl؛ **(ج)** Br_2 از آب دریا؛ **(د)** I_2 از $NaIO_3$؛ **(هـ)** HBr از PBr_3.

پاسخ

(الف) $CaF_2(s) + H_2SO_4(l) \rightarrow 2HF(g) + CaSO_4(s)$

$HF(l) + KF(s) \rightarrow KHF_2(s)$

الکترولیز، گرما: $2KHF_2(l) \rightarrow H_2(g) + F_2(g) + 2KF(l)$

(ب) الکترولیز، گرما: $2NaCl(l) \rightarrow 2Na(l) + Cl_2(g)$

(ج) $2Br^-(aq$ (آب دریا و $) + Cl_2(g) \rightarrow Br_2(l) + 2Cl^-(aq)$

(د) $2IO_3^-(aq) + 5HSO_3^-(aq) \rightarrow I_2(s) + 5SO_4^{2-}(aq) + 3H^+(aq) + H_2O$

(هـ) $PBr_3(l) + 3H_2O \rightarrow 3HBr(g) + H_3PO_3(aq)$

۲۱-۱۶ معادله‌های شیمیایی مربوط به تهیهٔ $Cl_2(g)$ از $Cl^-(aq)$، با استفاده از ترکیب‌های زیر را بنویسید: **(الف)** $MnO_2(s)$؛ **(ب)** $PbO_2(s)$؛ **(ج)** $MnO_4^-(aq)$؛ **(د)** $Cr_2O_7^{2-}$؛ **(هـ)** آیا می‌توان واکنش‌های مشابهی برای تهیهٔ $F_2(g)$، (e)$Br_2(l)$، یا $I_2(s)$ نوشت؟ پاسخ خود را توضیح دهید.

پاسخ

(الف)

$$4H^+ + 2Cl^- + MnO_2(s) \longrightarrow Mn^{2+} + Cl_2(g) + 2H_2O$$

(ب)

$$4H^+ + 2Cl^- + PbO_2(s) \longrightarrow Pb^{2+} + Cl_2(g) + 2H_2O$$

(ج)

$$16H^+ + 10Cl^- + 2MnO_4^- \longrightarrow 2Mn^{2+} + 5Cl_2(g) + 8H_2O$$

(د)

$$14H^+ + 6Cl^- + Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+} + 3Cl_2(g) + 7H_2O$$

(و) از واکنش‌های مشابه می‌توان برای تهیه برم و ید استفاده کرد ولی برای تهیه فلوئور، به‌خاطر اکسندگی بالای فلوئور، امکانپذیر نیست. بنابراین، بیشتر به‌صورت الکتروشیمیایی تهیه می‌کنند.

۲۱-۱۷ معادله‌های شیمیایی واکنش HF با ترکیب‌های زیر را بنویسید: **(الف)** SiO_2؛ **(ب)** Na_2CO_3؛ **(ج)** KF؛ **(د)** CaO.

پاسخ

(الف)

$$6HF(aq) + SiO_2(s) \rightarrow 2H^+(aq) + SiF_6^{2-}(aq)$$

$$4HF(aq) + SiO_2(s) \rightarrow SiF_4(g) + 2H_2O$$

(ب) $2HF(aq) + CO_3^{2-}(aq) \rightarrow 2F^-(aq) + CO_2(g) + H_2O$

(ج) $HF(l) + KF(s) \rightarrow KHF_2(l)$

$HF(aq) + F^-(aq) \rightarrow HF_2^-(aq)$

(د) $2HF(aq) + CaO(s) \rightarrow CaF_2(s) + H_2O$

۲۱-۱۸ معادله‌های شیمیایی واکنش $Cl_2(g)$ با ترکیب‌های زیر را بنویسید: **(الف)** $H_2(g)$؛ **(ب)** Zn(s)؛ **(ج)** P(s)؛ **(د)** S(s)؛ **(هـ)** $H_2S(g)$؛ **(و)** CO(g)؛ **(ز)** $SO_2(g)$؛ **(ح)** $I^-(aq)$؛ **(ط)** H_2O سرد.

پاسخ

(الف) $H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2HCl(g)$

(ب) $Zn(s) + Cl_2(g) \longrightarrow ZnCl_2(s)$

(ج)
$2P(s) + 3Cl_2(g) \longrightarrow 2PCl_3(l)$
$2P(s) + 5Cl_2(g) \longrightarrow 2PCl_5(s)$

(د) $2S(s) + Cl_2(g) \longrightarrow S_2Cl_2(l)$

(هـ) $H_2S(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2HCl(g) + S(s)$

(و) $CO(g) + Cl_2(g) \longrightarrow COCl_2(g)$

(ز) $SO_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow SO_2Cl_2(g)$

(ح) $2I^- + Cl_2(g) \longrightarrow I_2(s) + 2Cl^-$

(ط) $H_2O + Cl_2(g) \longrightarrow H^+ + Cl^- + HOCl(aq)$

۲۱-۱۹ معادله‌های شیمیایی‌ای بنویسید که نشان دهند $HF(aq)$ غلیظ بسیار یونی‌تر از $HF(aq)$ رقیق است.

پاسخ HF اسیدی است ضعیف: $HF \rightleftharpoons H^+ + F^-$. به هر حال در محلول‌های غلیظ یون F^- به مولکول‌های HF متصل می‌شود: $F^- + HF \longrightarrow HF_2^-$. این واکنش سبب کاهش $[F^-]$ در محلول می‌شود و واکنش یونش HF را به سمت راست می‌بردو در نتیجه $[H^+]$ افزایش می‌یابد.

۲۱-۲۰ با وجودی که $HCl(g)$ از NaCl و H_2SO_4 تهیه می‌شود، چرا $HI(g)$ را نمی‌توان از واکنش NaI و H_2SO_4 به‌دست آورد؟

پاسخ

$$NaCl(s) + H_2SO_4(l) \longrightarrow HCl(g) + NaHSO_4(s)$$

در این واکنش عمل اکسایش و کاهش روی نمی‌دهد زیرا سولفوریک اسید قادر به اکسید کردن Cl^- نیست. در واکنش‌های مشابه با NaBr و NaI سولفوریک اسید اکسنده قویتری محسوب می‌شود و قادر است I^- را به I_2 و Br^- را به Br_2 اکسیده کند، در نتیجه واکنش منجر به تهیه HI یا HBr خالص نمی‌شود.

۲۱-۲۱ کدام‌یک از این مقادیر بزرگ‌تر است؟ **(الف)** قدرت اسیدی HF یا HCl؛ **(ب)** الکترونگاتیوی فلوئور یا کلر؛ **(ج)** انرژی پیوندی Cl_2 یا I_2؛ **(د)** انرژی پیوندی Cl_2 یا F_2؛ **(ه)** انحلال‌پذیری AgCl یا AgF در آب.

پاسخ

(الف) قدرت اسیدی HCl، **(ب)** الکترونگاتیوی فلوئور، **(ج)** انرژی پیوند Cl_2، **(د)** انرژی پیوند Cl_2، **(ه)** انحلال‌پذیری AgF در آب.

۲۱-۲۲ کدامیک از از مقادیر زیر بزرگ‌تر است؟ **(الف)** نیروهای بین مولکولی بین مولکول‌های I_2 یا بین مولکول‌های F_2؛ **(ب)** نخستین انرژی یونش فلوئور یا ید؛ **(ج)** دمای ذوب F_2 یا Cl_2؛ **(د)** دمای جوش HCl یا HF؛ **(ه)** قدرت اکسیدکنندگی Br_2 یا I_2؛ **(و)** انحلال‌پذیری AgI در محلول آمونیاک یا AgCl.

پاسخ

(الف) نیروی بین‌مولکولی مولکول‌های I_2 بیشتر از نیروی بین‌مولکولی F_2 است (I_2 جامد و Br_2 مایع است). **(ب)** اولین انرژی یونش فلوئور بیشتر است زیرا فلوئور کوچکتر است. **(ج)** دمای ذوب Cl_2 به‌خاطر داشتن نیروی بین‌مولکولی بزرگتر بیشتر است. **(د)** دمای جوش HF با توجه به نیروهای بین‌مولکولی پیوند هیدروژنی بیشتر است. **(ه)** قدرت اکسندگی Br_2 که در جدول تناوبی بالای I_2 قرار گرفته است بیشتر است. **(و)** انحلال‌پذیری AgCl در محلول آمونیاک بیشتر از AgF است.

۲۱-۲۳ در هر یک از زوج‌های زیر کدام ترکیب خاصیت یونی بیشتری دارد؟ **(الف)** BeF_2 یا $BeBr_2$؛ **(ب)** $FeCl_2$ یا $FeCl_3$؛ **(ج)** MgI_2 یا SrI_2؛ **(د)** $RbCl$ یا $SrCl_2$. در هر مورد دلیل پیش‌بینی خود را توضیح دهید.

پاسخ

(الف) BeF_2، الکترونگاتیوی فلوئور بیشتر از کلر است؛ **(ب)** $FeCl_2$، ترکیباتی که در آنها آهن حالت اکسایش پایین‌تری دارد، خصلت یونی بیشتری دارند؛ **(ج)** MgI_2، نخستین انرژی پیوند Sr کمتر از Mg است؛ **(د)** $RbCl$، عدد اکسایش Sr^{2+} بزرگتر از Rb^+ و اندازهٔ Sr^{2+} کوچکتر از Rb^+ است.

۲۱-۲۴ در هر یک از زوج‌های زیر کدام ترکیب خاصیت یونی بیشتری دارد؟ **(الف)** $CaBr_2$ یا $BaBr_2$؛ **(ب)** $TlBr$ یا $TiBr_3$؛ **(ج)** $CdBr_2$ یا CdI_2؛ **(د)** $SrCl_2$ یا YCl_3. در هر مورد دلیل پیش‌بینی خود را توضیح دهید.

پاسخ

(الف) خصلت یونی $BaBr_2$ بیشتر است، زیرا باریم بزرگتر و در نتیجه دارای انرژی یونش کمتری نسبت به کلسیم است. **(ب)** خصلت یونی TlBr بیشتر است زیرا Tl^+ دارای عدد اکسایش کوچکتری است. **(ج)** خصلت یونی $CdBr_2$ بیشتر است زیرا Br الکترونگاتیوتر از I و آنیون Br^- کوچکتر از I^- می‌باشد. **(د)** خصلت یونی $SrCl_2$ بیشتر است زیرا Sr^{2+} کوچکتر و دارای عدد اکسایش کمتری نسبت به Y^{3+} است.

۲۱-۲۵ وضعیت هندسی آنیون اکسی‌اسیدهای کلر را بررسی کنید.

پاسخ با توجه به شکل ۲۱-۴ کتاب درسی: ClO^- نمونه‌ای از ABE_3 و خطی می‌باشد، ClO_2^- نمونه‌ای از AB_2E_2 و زاویه‌ای‌شکل است، ClO_3^- نمونه‌ای از AB_3E و به شکل هرم مثلث‌القاعده است. ClO_4^- از نمونه AB_4 و به‌صورت چهاروجهی است.

۲۱-۲۶ شکل هندسی مولکولی ترکیب‌های بین هالوژنی XX'_3، XX'_5، و XX'_7 را بررسی کنید.

پاسخ با توجه به شکل ۲۱-۱ کتاب درسی ترکیب XX'_3 از فرمول عمومی AB_3E_2 پیروی می‌کند و دارای شکل T است. ترکیب XX'_5 از فرمول عمومی AB_5E پیروی می‌کند و دارای شکل هرم مربع‌القاعده است. ترکیب XX'_7 از فرمول عمومی AB_7 پیروی می‌کند و دارای شکل دو هرمی با قاعده پنج‌ضلعی است.

۲۱-۲۷ در هر یک از موارد زیر معادله‌های شیمیایی الکترولیز را بنویسید:
(الف) NaCl مذاب، خشک؛ **(ب)** محلول آبی سرد NaCl؛ **(ج)** محلول آبی سرد NaCl در حالی که الکترولیت به هم زده می‌شود؛ **(د)** محلول آبی غلیظ و گرم NaCl در حالی که الکترولیت به هم زده می‌شود؛ **(هـ)** محلول آبی سرد $NaClO_3$.

پاسخ

(الف) $2NaCl(l) \rightarrow 2Na(l) + Cl_2(g)$

(ب) $2Cl^-(aq) + 2H_2O \rightarrow H_2(g) + Cl_2(g) + 2OH^-(aq)$

(ج) $Cl^-(aq) + H_2O \rightarrow OCl^-(aq) + H_2(g)$

(د) $Cl^-(aq) + 3H_2O \rightarrow ClO_3^-(aq) + 3H_2(g)$

(هـ) $ClO_3^-(aq) + H_2O \rightarrow ClO_4^-(aq) + H_2(g)$

۲۱-۲۸ معادله‌های شیمیایی مربوط به شناسایی یون‌های هالید در محلول آبی را بنویسید.

پاسخ

$2F^- + Ca^{2+} \longrightarrow CaF_2(s)$ بی‌رنگ

$Cl^- + Ag^+ \longrightarrow AgCl(s)$ شیری‌رنگ

$Br^- + Ag^+ \longrightarrow AgBr(s)$ کرم‌رنگ

$I^- + Ag^+ \longrightarrow AgI$ زردرنگ

$AgCl(s) + 2NH_3(aq) \longrightarrow Ag(NH_3)_2^+(aq) + Cl^-$

$AgBr(s) + 2NH_3(aq) \longrightarrow Ag(NH_3)_2^-(aq) + Br^-$

واکنش به سختی انجام‌پذیر است.

$AgI(s) + NH_3(aq) \longrightarrow$ واکنش نمی‌دهد.

$2Br^- + Cl_2(aq) \longrightarrow 2Cl^- + Br_2$

(در سیکلوهگزان قهوه‌ای‌رنگ است)

$2I^- + Cl_2(aq) \longrightarrow 2Cl^- + I_2$

(در سیکلوهگزان بنفش‌رنگ است)

۲۱-۲۹ از الکترولیز محلول آبی NaCl چند گرم $Cl_2(g)$ در یک ساعت تولید می‌شود، در صورتی که جریان ۱۰۰۰A به‌کار رفته باشد.

پاسخ

$2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e$

$$?gCl_2 = 1/0\,hr\left(\frac{3600\,s}{1\,hr}\right)\left(\frac{1000\,C}{1\,s}\right)\left(\frac{1\,F}{96500\,C}\right)\times\left(\frac{70/91\,gCl_2}{2\,F}\right) = ۱۳۲۳$$ گرم کلر

۲۱-۳۰ در مدت زمانی که ۱٫۰۰۰kg NaOH از الکترولیز محلول آبی NaCl تهیه می‌شود چند گرم $Cl_2(g)$ تولید می‌شود؟

پاسخ

$$2Na^+ + 2Cl^- + 2H_2O \longrightarrow 2Na^+ + 2OH^- + H_2(g) + Cl_2(g)$$

$$?gCl_2 = 1000gNaOH\left(\frac{1molNaOH}{40.00gNaOH}\right)\times\left(\frac{1molCl_2}{2molNaOH}\right)\left(\frac{70.91gCl_2}{1molCl_2}\right) = 886.4 \text{ گرم } Cl_2$$

مسئله‌های طبقه‌بندی‌نشده

۲۱-۳۱ با استفاده از داده‌های زیر انرژی شبکهٔ NaH(s) را محاسبه کنید: آنتالپی تشکیل NaH(s) برابر ۵۷٫۳kJ− است. آنتالپی تصعید Na(s) برابر ۱۰۸kJ/mol+، و نخستین انرژی یونش ۴۹۶kJ/mol+ است. انرژی پیوندی H_2، ۴۳۵kJ/mol+، و نخستین الکترون‌خواهی H(g) برابر ۷۳kJ/mol− است. مقدار به‌دست آمده را با انرژی شبکه NaCl(s) که برابر با ۷۸۸kJ− است؛ مقایسه کنید.

پاسخ

$$Na(s) \longrightarrow Na(g) \qquad \Delta H_{subl.} = +108kJ$$

$$Na(g) \longrightarrow Na^+(g) + e \qquad \Delta H_{I.e} = +496kJ$$

$$\frac{1}{2}H_2(g) \longrightarrow H(g) \qquad \frac{1}{2}\Delta H_{b.e} = +217.5kJ$$

$$H(g) + e \longrightarrow H^-(g) \qquad \Delta H_{e.a} = -73kJ$$

$$Na^+(g) + H^-(g) \longrightarrow NaH(s) \qquad \Delta H_{e.e} = xkJ$$

$$Na(s) + \frac{1}{2}H_2(g) \longrightarrow NaH(s) \qquad \Delta H_f = +748.5kJ$$

بنابراین، مقدار انرژی شبکه‌ای برابر ۸۰۵٫۸− = $\Delta H_{l.e}$ می‌شود.

انرژی شبکه‌ای محاسبه‌شده مشابه انرژی شبکه‌ای NaCl که برابر ۷۷۸kJ است ولی چون H^- کوچکتر از Cl^- می‌باشد پس انرژی حاصل از تشکیل شبکه بلور بیشتر است.

۲۱-۳۲ با استفاده از انرژی‌های پیوندی جدول ۵-۲ آنتالپی تشکیل استاندارد ترکیب‌های زیر را محاسبه کنید: **(الف)** HF(g)؛ **(ب)** $H_2O(g)$؛ **(ج)** $NH_3(g)$؛ **(د)** مقادیر به‌دست آمده را با مقادیر موجود در جدول ۵-۱ مقایسه کنید.

پاسخ

(الف)

$$\frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}F_2(g) \longrightarrow HF(g) \qquad \Delta H_f = ?$$

شکستن پیوندها:

$$\frac{1}{2}mol\ H-H$$

$$\left(\frac{۱}{۲}\text{mol}\right)(+۴۳۵\text{kJ/mol}) = +۲۱۷/۵\text{kJ}$$

$$\frac{۱}{۲}\text{mol F—F}$$

$$\left(\frac{۱}{۲}\text{mol}\right)(+۱۵۵\text{kJ/mol}) = +۷۷/۵\text{kJ}$$

تشکیل پیوندها:

$$۱\text{mol H—F}$$

$$(۱\text{mol})(-۵۶۵\text{kJ/mol}) = -۵۶۵/۵\text{kJ}$$

$$\Delta H_f = -۲۷۰\text{kJ}$$

ΔH_f داده‌شده در جدول ۵ـ۱ کتاب اصلی برابر -۲۶۹kJ/mol است.

(ب)

$$H_۲(g) + \frac{۱}{۲}O_۲(g) \longrightarrow H_۲O(g)$$

شکستن پیوندها:

$$۱\text{mol H—H}$$

$$(۱\text{mol})(+۴۳۵\text{kJ/mol}) = +۲۱۷/۵\text{kJ}$$

$$\frac{۱}{۲}\text{mol O—O}$$

$$\left(\frac{۱}{۲}\text{mol}\right)(+۴۹۴\text{kJ/mol}) = +۲۴۷\text{kJ}$$

تشکیل پیوندها:

$$۲\text{mol O—H}$$

$$(۲\text{mol})(-۴۶۳\text{kJ/mol}) = -۹۳۶/۵\text{kJ}$$

$$\Delta H_f = -۲۴۴\text{kJ}$$

مقدار ΔH_f در جدول ۵ـ۱ کتاب اصلی برابر $-۲۴۱/۸\text{kJ/mol}$ است.

(ج)

$$\frac{۱}{۲}N_۲(g) + \frac{۳}{۲}N_۲(g) \longrightarrow NH_۳(g)$$

شکستن پیوندها:

$$۱\text{mol N}\equiv\text{N}$$

$$\left(\frac{۱}{۲}\text{mol}\right)(+۹۴۱\text{kJ/mol}) = +۴۷۰/۵\text{kJ}$$

$$\frac{۳}{۲}\text{mol H—H}$$

$$\left(\frac{۳}{۲}\text{mol}\right)(+۴۳۵\text{kJ/mol}) = +۶۲۵/۵\text{kJ}$$

تشکیل پیوندها:

$$\begin{array}{lr} 3\text{mol N—H} & \\ (3\text{mol})(-389\text{kJ/mol}) & = -1167\text{kJ} \\ \hline \Delta H_f & = -44\text{kJ} \end{array}$$

مقدار ΔH_f داده‌شده در جدول ۵ـ۱ برابر $-46{,}19\text{kJ/mol}$ است.

۲۱-۳۳ مقداری $CaH_2(s)$ به آب افزوده شده و $H_2(g)$ و محلول $Ca(OH)_2(aq)$ به‌دست آمده است. اگر حجم این محلول 500mL و pH آن $11{,}700$ باشد، چه حجم گاز H_2 (اندازه‌گیری‌شده در STP) به‌دست آمده است؟

پاسخ

$$CaH_2(s) + 2H_2O \longrightarrow Ca^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) + 2H_2(g)$$

$$pH = 11{,}70 \Rightarrow pOH = 14 - 11{,}70 = 2{,}30 \Rightarrow [OH^-] = 5{,}01 \times 10^{-3}\text{m}$$

$$?LH_2 = 500{,}0\,\text{mLsoln}\left(\frac{0{,}00501\,\text{molOH}^-}{1000\,\text{mLsoln}}\right) \times \left(\frac{2\text{molH}_2}{2\text{molOH}^-}\right)\left(\frac{22{,}4\text{LH}_2}{1\text{molH}_2}\right)$$

$$= 0{,}0561\text{LH}_2$$

۲۱-۳۴ **(الف)** برای به‌دست آوردن ۱٫۰۰۰ کیلوگرم $Cl_2(g)$ از الکترولیز NaCl مذاب، چند فارادی الکتریسیته لازم است؟ **(ب)** در همین مدت چند لیتر گاز Cl_2 (اندازه‌گیری‌شده در STP) تولید شده است؟

پاسخ

(الف)

$$2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e$$

$$?F = 1000\text{gCl}_2\left(\frac{2F}{70{,}91\text{gCl}_2}\right) = 14{,}10F$$

(ب)

$$2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e$$

$$?LCl_2 = 14{,}10F\left(\frac{22{,}40\text{LCl}_2}{2F}\right) = 157{,}92Cl_2$$

۲۱-۳۵ پربرمات‌ها فقط در سال‌های اخیر تهیه شده‌اند. در نیم‌واکنش:

$$2BrO_4^-(aq) + 16H^+(aq) + 14e^- \longrightarrow Br_2(l) + 8H_2O$$

$\mathscr{E}^\circ$ برابر $1{,}59V$ است. **(الف)** ΔG_f° مربوط به $H_2O(l)$ برابر $-237{,}19\text{kJ/mol}$ و برای $H^+(aq)$ برابر $0{,}00$ است. ΔG_f° برای $Br_4^-(aq)$ را محاسبه کنید. **(ب)** $\mathscr{E}^\circ$ نیم‌واکنش زیر را محاسبه کنید:

$$BrO_4^-(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow BrO_3^-(aq) + H_2O$$

ΔG_f° برای $Br_3^-(aq)$ برابر $+21/71 kJ/mol$ است. (ج) کدام‌یک از عوامل اکسیدکنندهٔ آورده‌شده در جدول پیوست آخر کتاب توانایی اکسیدکردن $BrO_2(aq)$ به $BrO_4^-(aq)$ را داراست؟

پاسخ

(الف)

$$\begin{array}{ll} 2BrO_4^- + 16H^+ + 14e \longrightarrow Br_2(l) + 8H_2O & \mathscr{E}^\circ_{red} = +1/59V \\ 7H_2 \longrightarrow 14H^+ + 14e & \mathscr{E}^\circ_{OX} = 0/00V \\ \hline 2BrO_4^- + 2H^+ + 7H_2O \longrightarrow Br_2 + 8H_2O & \mathscr{E}^\circ = +1/59V \end{array}$$

$$\Delta G^\circ = -nF\mathscr{E}^\circ = -(14)(96/5kJ)(+1/59V) = -2148kJ$$

$$\Delta G^\circ = 8\Delta G_f^\circ(H_2O) - 2\Delta G_f^\circ(BrO_4^-) - 2\Delta G_f^\circ(H^+)$$

$$-2148kJ = (8mol)(-237/19kJ/mol) - 2\Delta G_f^\circ(BrO_4^-) - (2mol)(0kJ/mol)$$

$$\Delta G_f^\circ = +125kJ$$

(ب)

$$\begin{array}{ll} BrO_4^- + 2H^+ + 2e \longrightarrow BrO_3^- + H_2O & \mathscr{E}^\circ_{red} = x \\ H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e & \mathscr{E}^\circ_{OX} = 0/0V \\ \hline BrO_4^- + H^+ \longrightarrow BrO_3^- + H_2O & \mathscr{E}^\circ = x \end{array}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta G_f^\circ(BrO_3^-) + \Delta G_f^\circ(H_2O) - \Delta G_f^\circ(BrO_4^-)$$

$$= (+21/71kJ) + (-237/19kJ) - (+125kJ) = -340kJ$$

$$\mathscr{E}^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} = -\frac{-340kJ}{(2)(96/5kJ/V)} = +1/76V$$

(ج) تمام موادی که دارای $\mathscr{E}^\circ_{red}$ بزرگتر از $+1/76V$ باشند قادر به اکسید کردن BrO_3^- به BrO_4^- هستند و این شامل H_2O_2، Co^{3+}، $S_2O_8^{2-}$، O_3 و F_2 است.

۲۱-۳۶ معادله‌های شیمیایی موازنه‌شدهٔ هر یک از تسهیم‌های نامتناسب زیر را بنویسید: **(الف)** $ClO_3^-(aq)$ با الکترولیز محلول اسیدی و سرد (به ClO_4^- و Cl^-)؛ **(ب)** $Cl_2(g)$ با تفکیک در محلول قلیایی (به OCl^- و Cl^-)؛ **(ج)** $ClO^-(aq)$ در اثر واکنش در محلول قلیایی (به ClO_3^- و Cl^-).

پاسخ

(الف) $4ClO_3^- \longrightarrow 3ClO_4^- + Cl^-$

(ب) $Cl_2 + 2OH^- \longrightarrow OCl^- + Cl^- + H_2O$

(ج) $3ClO^- \longrightarrow ClO_3^- + 2Cl^-$

۲۲

نافلزات، بخش II: عناصر گروه VI A

حل مسئله‌ها

اکسیژن

۲۲-۱ اکسیژن به چه صورت‌هایی در طبیعت وجود دارد؟ روش صنعتی تهیهٔ اکسیژن را بنویسید.

پاسخ به‌صورت O_2 آزاد در هوا. اکسیژن ترکیبی در کانی‌های SiO_2؛ اکسیدها، کربنات، سولفات و سیلیکات؛ آب؛ ترکیب‌های موجود در گیاهان و جانوارن وجود دارد. بیشتر اکسیژن تجاری با مایع‌سازی و تقطیر جزء به جزء هوا به‌دست می‌آید. در صنعت، مقادیر اندکی نیز از الکترولیز آب تهیه می‌شود.

۲۲-۲ معادلهٔ شیمیایی تهیهٔ اکسیژن از ترکیب‌های زیر را بنویسید: (الف) $HgO(s)$؛ (ب) $Na_2O_2(s)$ و H_2O؛ (ج) $NaNO_3(s)$؛ (د) $KClO_3(s)$؛ (هـ) H_2O.

پاسخ

(الف) $2HgO(s) \longrightarrow 2Hg(l) + O_2(g)$

(ب) $2Na_2O_2(s) + 2H_2O \longrightarrow 4Na^+ + 4OH^- + O_2(g)$

(ج) $2NaNO_3(s) \longrightarrow 2NaNO_2(s) + O_2(g)$

(د) $2KClO_3(s) \longrightarrow 2KCl(s) + 3O_2(g)$

(هـ) $2H_2O \xrightarrow{\text{الکترولیز}} 2H_2(g) + O_2(g)$

۲۲-۳ معادلهٔ شیمیایی واکنش اکسیژن با ترکیب‌های زیر را بنویسید: **(الف)** $K(s)$؛ **(ب)** $Na(s)$؛ **(ج)** $Li(s)$؛ **(د)** $Mg(s)$؛ **(هـ)** $Hg(l)$؛ **(و)** $Ba(s)$.

پاسخ

(الف) $O_2(g) + K(s) \rightarrow KO_2(s)$

(ب) $O_2(g) + 2Na(s) \rightarrow Na_2O_2(s)$

(ج) $O_2(g) + 4Li(s) \rightarrow 2Li_2O(s)$

(د) $O_2(g) + 2Mg(s) \rightarrow 2MgO(s)$

(هـ) $O_2(g) + 2Hg(l) \rightarrow 2HgO(s)$

(و) $O_2(g) + Ba(s) \rightarrow BaO_2(s)$

۲۲-۴ معادلهٔ شیمیایی واکنش اکسیژن با ترکیب‌های زیر را بنویسید: **(الف)** $C(s)$؛ **(ب)** $S(s)$؛ **(ج)** $P(s)$؛ **(د)** $Cu_2O(s)$؛ **(هـ)** $N_2(s)$؛ **(و)** $H_2(s)$.

پاسخ

(الف) $2C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$

(ب) $S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$

(ج)
$$\left.\begin{array}{l} P_4(s) + 3O_2(g) \longrightarrow P_4O_6(s) \\ P_4(s) + 5O_2(g) \longrightarrow P_4O_{10}(s) \end{array}\right\}$$

(د) $2Cu_2O + O_2(g) \longrightarrow 4CuO(s)$

(هـ) $N_2(g) + O_2(g) \xrightarrow{\text{قوس الکتریک}} 2NO(g)$

(و) $2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(l)$

۲۲-۵ معادلهٔ شیمیایی سوختن کامل ترکیب‌های زیر را در مجاورت اکسیژن را بنویسید: **(الف)** $C_2H_5OH(l)$؛ **(ب)** $C_3H_6(g)$؛ **(ج)** $C_4H_{10}S(l)$؛ **(د)** $PbS(s)$؛ **(هـ)** $CuS(s)$.

پاسخ

(الف) $C_2H_5OH(l) + 3O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O$

(ب) $2C_3H_6(g) + 9O_2(g) \rightarrow 6CO_2(g) + 6H_2O(l)$

(ج) $2C_4H_{10}S(l) + 15O_2(g) \rightarrow 8CO_2(g) + 10H_2O(l) + 2SO_2(g)$

(د) $2PbS(s) + 3O_2(g) \rightarrow 2PbO(s) + 2SO_2(g)$

(هـ) $2CuS(s) + 3O_2(g) \rightarrow 2CuO(s) + 2SO_2(g)$

۲۲-۶ معادلهٔ شیمیایی سوختن کامل ترکیب‌های زیر در مجاورت اکسیژن را بنویسید: **(الف)** $ZnS(s)$؛ **(ب)** $C_2H_8S_2(g)$؛ **(ج)** $C_5H_{12}O(l)$؛ **(د)** $C_4H_{10}O(l)$؛ **(هـ)** $C_6H_6(l)$.

پاسخ

(الف) $2ZnS(s) + 3O_2(g) \longrightarrow 2ZnO(s) + 2SO_2(g)$

(ب) $C_4H_8S_2(l) + 8O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 4H_2O(l)$

(ج) $C_5H_{12}(l) + 8O_2(g) \longrightarrow 5CO_2(g) + 6H_2O(l)$

(د) $C_4H_{10}O(l) + 6O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 5H_2O(l)$

(هـ) $2C_6H_6(l) + 15O_2(g) \longrightarrow 12CO_2(g) + 6H_2O(l)$

۲۲-۷ **(الف)** ترکیباتی شامل یون دی‌اکسیژنیل، O_2^+، شناخته شده‌اند. نمودار تراز انرژی اوربیتال مولکولی یون دی اکسیژنیل، O_2^+، و یون سوپروکسید، O_2^-، را رسم کنید. این دو یون را از لحاظ **(ب)** درجهٔ پیوند و **(ج)** شمار الکترون‌های زوج‌نشده با هم مقایسه کنید.

پاسخ

	O_2^+	O_2^-
σ^*2p	—	—
π^*2p	↑ —	↑↓ ↓
$\pi 2p$	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓
$\sigma 2p$	↑↓	↑↓
σ^*2s	↑↓	↑↓
$\sigma 2s$	↑↓	↑↓
(ب) درجهٔ پیوند:	2.5	1.5
(ج) الکترون‌های زوج‌نشده:	1	1

۲۲-۸ نمودار تراز انرژی اوربیتال مولکولی **(الف)** O_2؛ **(ب)** O_2^-؛ **(ج)** O_2^{2-} را رسم کنید. در هر مورد شمار الکترون‌های زوج‌نشده و درجهٔ پیوند را مشخص کنید.

پاسخ

(الف)

نمودار تراز انرژی	O_2	O_2^-	O_2^{2-}
$\sigma^* 2p$	—	—	—
$\pi^* 2p$	↑ ↑	↑↓ ↑	↑↓ ↑↓
$\pi 2p$	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓
$\sigma 2p$	↑↓	↑↓	↑↓
$\sigma^* 2s$	↑↓	↑↓	↑↓
$\sigma 2s$	↑↓	↑↓	↑↓
$\sigma^* 1s$	↑↓	↑↓	↑↓
$\sigma 1s$	↑↓	↑↓	↑↓

(ب) درجهٔ پیوندی

۲ ۱/۵ ۱

(ج) تعداد الکترون‌های جفت‌نشده ۰ ۱ ۲

۲۲-۹ فراورده‌های سوختن یک هیدروکربن در مجاورت اکسیژن به مقدار اکسیژن به‌کاررفته بستگی دارد. معادلهٔ شیمیایی واکنش متان، $CH_۴(g)$ با اکسیژن را که منجر به تولید ترکیب‌های زیر می‌شود بنویسید: **(الف)** $C(s)$؛ **(ب)** $CO(g)$؛ **(ج)** $CO_۲(g)$.

پاسخ

(الف) $CH_۴(g) + ۲O_۲(g) \rightarrow C(s) + ۲H_۲O(l)$

(ب) $۲CH_۴(g) + ۳O_۲(g) \rightarrow ۲CO(g) + ۴H_۲O(l)$

(ج) $CH_۴(g) + ۲O_۲(g) \rightarrow CO_۲(g) + ۲H_۲O(l)$

۲۲-۱۰ اکسیدهای عناصر IA (برای نمونه، $Na_۲O$) را با اکسیدهای عناصر VIA (برای نمونه، $SO_۲$) در موارد زیر با هم مقایسه کنید: **(الف)** حالت فیزیکی؛ **(ب)** دمای ذوب؛ **(ج)** ماهیت پیوند؛ **(د)** فراورده‌های حاصل از واکنش با آب.

پاسخ اکسید عناصر گروه IA، دارای دمای ذوب بالا و جامد یونی هستند و با آب ایجاد هیدروکسید می‌کند. اکسید عناصر گروه VIA به‌صورت کووالانسی و به‌صورت ترکیب‌هایی با حالت فیزیکی گاز، مایع و یا جامدهایی با دمای ذوب پایین هستند که در اثر ترکیب شدن با آب، تولید اسید می‌کنند.

۲۲-۱۱ آنتالپی استاندارد $H_۲O(l)$ برابر $-۲۸۵/۹kJ/mol$ و برای $O_۳(g)$ برابر $+۱۴۲/۳kJ/mol$ است. تغییر آنتالپی مربوط به تهیهٔ یک مول $H_۲O(l)$ از **(الف)** $H_۲(g)$ و $O_۲(g)$؛ **(ب)** $H_۲(g)$ و $O_۳(g)$ چقدر است؟ سرانجام، تغییرات آنتالپی مربوط به واکنش ترکیب‌های شیمیایی با اوزون را با واکنش همان ترکیب‌ها با اکسیژن مقایسه کنید.

پاسخ

(الف)

$$H_۲(g) + \frac{۱}{۲}O_۲(g) \longrightarrow H_۲O(l)$$

$$\Delta H^\circ = -۲۸۵/۹kJ$$

(ب)

$$H_۲(g) + \frac{۱}{۳}O_۳(g) \longrightarrow H_۲O(l)$$

$$\Delta H^\circ = ?$$

$$\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ(H_۲O) - \frac{۱}{۳}\Delta H_f^\circ(O_۳)$$

$$= -۲۸۵/۹kJ - \left(\frac{۱}{۳}mol\right)(+۱۴۲/۳kJ/mol) = -۳۳۳/۳kJ$$

به‌این ترتیب، واکنش با $O_۳$ بیشتر از واکنش با $O_۲$ گرمازاست.

۲۲-۱۲* آنتالپی تشکیل استاندارد اوزون، $O_۳(g)$، $+۱۴۲kJ/mol$ است. انرژی تفکیک پیوند $O_۲(g)$، $+۴۹۴kJ/mol$ است. انرژی پیوند میانگین برای پیوندهای اوزون چقدر است؟

پاسخ

$$۳O_۲(g) \longrightarrow ۲O_۳(g)$$

$$\Delta H^\circ = (۲mol)(۱۴۲kJ/mol) = ۲۸۴kJ$$

با توجه به اینکه هر مول اوزون دارای ۲ پیوند است، دو مول اوزون دارای چهار مول پیوند می‌باشد.

پیوندهای شکسته‌شده

$$۳molO_۲ \quad (۳mol)(+۴۹۴kJ/mol) = ۱۴۲۸kJ$$

پیوندهای ایجادشده

$$۴molO_۳ \qquad -(۴mol)(x) \qquad \frac{-۴x}{۱۴۲۸ - ۴x}$$

بنابراین،

$$۱۴۲۸kJ - ۴x = +۲۸۴kJ \Rightarrow x = +۳۰۰kJ$$

گوگرد، سلنیم، و تلوریم

۲۲-۱۳ فرایند فراش را برای استخراج گوگرد عنصری توضیح دهید.

پاسخ بخش ۲۲-۹ را ببینید. گوگرد موجود در ذخایر زیرزمینی به‌وسیلهٔ بخار آب داغ با دمای حدود $۱۷۰^\circ C$ که تحت فشار به زیرزمین هدایت می‌شود، به‌صورت مذاب درمی‌آید. به این ترتیب، مخلوطی از گوگرد، هوا و آب به‌وسیلهٔ هوای داغ متراکم به سطح زمین می‌آید.

۲۲-۱۴ تغییرات گوگرد در اثر افزایش دما را توضیح دهید.

پاسخ گوگرد جامد از مولکول‌های هشت‌اتمی حلقوی $S_۸$ تشکیل شده است. در اثر گرما، در دمای ذوب به‌صورت مایع روان به رنگ زرد روشن که عمدتاً از مولکول‌های $S_۸$ تشکیل شده است، درمی‌آید. با ادامه گرم کردن، حلقه‌های $S_۸$ شکسته شده و زنجیره‌های بلندی از اتم‌های گوگرد با ویسکوزیته بالا به رنگ قرمز خرمایی تشکیل می‌دهند. در دمای خیلی بالا بخار گوگرد به‌صورت مولکول‌های شامل $S_۸$، $S_۶$، $S_۴$ و $S_۲$ تشکیل می‌شود.

۲۲-۱۵ معادلهٔ شیمیایی واکنش گوگرد با اجزای زیر را بنویسید: **(الف)** $O_۲(g)$؛ **(ب)** $S^{۲-}(aq)$؛ **(ج)** $SO_۳^{۲-}(aq)$؛ **(د)** $Fe(s)$؛ **(هـ)** $F_۲(g)$؛ **(و)** $Cl_۲(g)$؛ **(ز)** $HNO_۳(l)$.

پاسخ

(الف) $S(s) + O_۲(g) \rightarrow SO_۲(g)$

ب) $S(s) + S^{2-}(aq) \rightarrow S_2^{2-}(aq)$

ج) $S(s) + SO_3^{2-}(aq) \rightarrow S_2O_3^{2-}(aq)$

د) $S(s) + Fe(s) \rightarrow FeS(s)$

هـ) $S(s) + 3F_2(g) \rightarrow SF_6(g)$

$S(s) + 2F_2(g) \rightarrow SF_4(g)$

و) $2S(s) + Cl_2(g) \rightarrow S_2Cl_2(l)$

ز) $S(s) + 4HNO_3(l) \rightarrow SO_2(g) + 4NO_2(g) + 2H_2O$

۲۲-۱۶ معادلهٔ شیمیایی واکنش H_2SO_4 را با اجزای زیر بنویسید: **(الف)** $C_{12}H_{22}O_{11}(s)$؛ **(ب)** $NaNO_3(s)$؛ **(ج)** $Cu(s)$؛ **(د)** $Zn(s)$؛ **(هـ)** $Zn(S(s)$؛ **(و)** $Fe_2O_3(s)$.

پاسخ

(الف) $C_{12}H_{22}O_{11}(s) \xrightarrow{H_2SO_4} 12C(s) + 11H_2O$

ب) $NaNO_3(s) + H_2SO_4(l) \longrightarrow HNO_3(g) + NaHSO_4$

ج) $Cu(s) + 2H_2SO_4(l) \longrightarrow CuSO_4(aq) + SO_2(g) + 2H_2O$

د) $Zn(s) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow ZnSO_4(aq) + H_2(g)$

۲۲-۱۷ معادلهٔ شیمیایی واکنش آب با هر یک از ترکیب‌های زیر را بنویسید: **(الف)** $CH_3C(NH_2)S(s)$؛ **(ب)** $SO_2(g)$؛ **(ج)** $SO_3(g)$؛ **(د)** $Al_2S_3(s)$؛ **(هـ)** $SeO_2(s)$؛ **(و)** $TeO_2(s)$؛ **(ز)** $H_2SO_5(l)$؛ **(ح)** $H_2S_2O_7(l)$.

پاسخ

(الف) $H_2O + CH_3CS(NH_2)(s) \rightarrow H_2S(g) + CH_3CO(NH_2)(aq)$

ب) $H_2O + SO_2(g) \rightarrow H_2SO_3(aq)$

ج) $H_2O + SO_3(g) \rightarrow H_2SO_4(aq)$

د) $3H_2O + Al_2S_3(s) \rightarrow 3H_2S(g) + Al(OH)_3(s)$

هـ) $H_2O + SeO_2 \rightarrow H_2SeO_3(aq)$

و) $H_2O + TeO_2(s) \rightarrow H_2TeO_3(aq)$

ز) $H_2O + H_2SO_5(l) \rightarrow H_2SO_4(l) + H_2O_2(l)$

ح) $H_2O + H_2S_2O_7(l) \rightarrow 2H_2SO_4(l)$

۲۲-۱۸ معادلهٔ شیمیایی واکنش $SO_2(g)$ با اجزای زیر را بنویسید: **(الف)** O_2 (کاتالیزگر Pt)؛ **(ب)** $Cl_2(g)$؛ **(ج)** H_2O؛ **(د)** $ClO_3^-(aq)$؛ **(هـ)** $OH^-(aq)$؛ **(و)** $SO_3^{2-}(aq)$ و H_2O.

پاسخ

(الف) $SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2SO_3(g)$

(ب) $SO_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow SO_2Cl_2(l)$

(ج) $SO_2(g) + H_2O \longrightarrow H_2SO_3(aq)$

(د) $SO_2(g) + ClO_3^-(aq) + 6OH^-(aq) \longrightarrow SO_4^{2-}(aq) + Cl^-(aq) + 3H_2O$

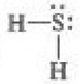
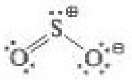
(د) $SO_2(g) + OH^-(aq) \longrightarrow HSO_3^-(aq)$

(و) $SO_2(g) + 2OH^-(aq) \longrightarrow SO_3^{2-}(aq) + H_2O$

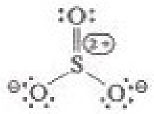
$SO_2(g) + SO_3^{2-}(aq) + H_2O \longrightarrow HSO_3^-(aq)$

۱۹-۲۲ ساختار لوویس اجزای زیر را رسم کرده و شکل هندسی آنها را توصیف کنید: **(الف)** H_2S؛ **(ب)** SO_2؛ **(ج)** SO_3؛ **(د)** SO_3^{2-}؛ **(ه)** SO_4^{2-}.

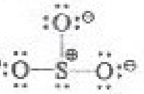
پاسخ

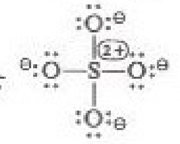
(الف)  خمیده، **(ب)**  خمیده،

(هیبرید رزونانسی)

(ج)  مسطح مثلثی

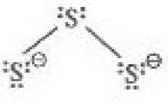
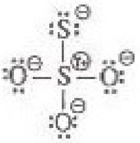
(هیبرید رزونانسی)

(د)  هرم مثلث‌القاعده

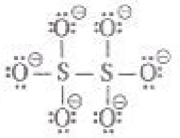
(ه)  چهاروجهی

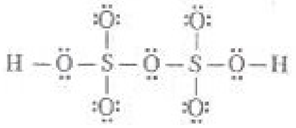
۲۰-۲۲ ساختار لوویس اجزای زیر را رسم کرده و شکل هندسی آنها را توصیف کنید: **(الف)** S_3^{2-}؛ **(ب)** $S_2O_3^{2-}$؛ **(ج)** $S_2O_6^{2-}$؛ **(د)** $H_2S_2O_7$؛ **(ه)** $H_2S_2O_8$.

پاسخ

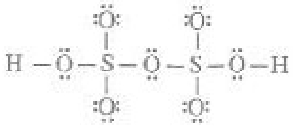
(الف)  زاویه‌ای، **(ب)** 

چهاروجهی

ج)  چهاروجهی/چهاروجهی

د) 

زاویه‌ای/چهاروجهی/ زاویه‌ای/چهاروجهی/زاویه‌ای

هـ) 

زاویه‌ای/چهاروجهی/ زاویه‌ای/چهاروجهی/زاویه‌ای

۲۲-۲۱ معادلهٔ شیمیایی واکنش $HCl(aq)$ با هر یک از ترکیب‌های زیر را بنویسید: **(الف)** $Na_2SO_3(s)$؛ **(ب)** $Na_2S(s)$؛ **(ج)** $Na_2S_2O_3(s)$.

پاسخ

(الف) $2H^+(aq) + Na_2SO_3(s) \rightarrow SO_2(g) + H_2O + 2Na^+(aq)$

(ب) $2H^+(aq) + Na_2S(s) \rightarrow H_2S(g) + 2Na^-(aq)$

(ج) $2H^+(aq) + Na_2S_2O_3(s) \rightarrow SO_2(g) + H_2O + S(s) + 2Na^+(aq)$

۲۲-۲۲ معادلهٔ شیمیایی واکنش $O_2(g)$ با اجزای زیر را بنویسید: **(الف)** $S(s)$؛ **(ب)** $H_2S(g)$؛ **(ج)** $H_2Te(g)$؛ **(د)** $SO_3^{2-}(aq)$.

پاسخ

(الف) $S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$

(ب) $2H_2S(g) + 3O_2(g) \longrightarrow 2H_2O + 2SO_2(g)$

(ج) $2H_2Te(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O + 2Te(s)$

(د) $2SO_3^{2-}(aq) + O_2(g) \longrightarrow 2SO_4^{2-}(aq)$

۲۲-۲۳ توضیح دهید چرا SF_4 را می‌توان تهیه کرد، اما OF_4 را نه.

پاسخ در SF_4، چهار الکترون از شش الکترون ظرفیتی اتم S، زوج الکترون‌های پیوندی را تشکیل می‌دهند و دو الکترون ظرفیتی به‌صورت یک زوج ناپیوندی باقی می‌ماند. بنابراین، در لایهٔ ظرفیتی اتم S، ۵ زوج‌الکترون

وجود دارد. اتم O نمی‌تواند این تعداد الکترون در لایهٔ ظرفیتی خود داشته باشد ــ شمار الکترون‌ها در این اتم چهار زوج است زیرا در لایهٔ ظرفیتی خود فقط چهار اوربیتال دارد.

۲۲-۲۴ تفاوت معنایی بین پیشوندهای پر- و پروکسی- در نامگذاری اسیدها چیست؟

پاسخ پیشوند پر در اسیدها برای نامگذاری اسیدی با درجه اکسایش بیشتر از اسیدی که نام آن‌ها یا آن به پسوند ایک ختم می‌شود، به‌کار می‌رود، مثلاً در کلریک‌اسید، کلر دارای درجه اکسایش ۵+ است ولی در پرکلریک‌اسید درجه اکسایش کلر ۷+ است. پیشوند **پروکسی** زمانی به‌کار می‌رود که قسمتی از مولکول دارای عامل پروکسید یعنی (a — O — O —) باشد.

۲۲-۲۵ معادلهٔ شیمیایی موازنه‌شدهٔ واکنش تسهیم نامتناسب ترکیب‌های زیر را بنویسید: **(الف)** S (به S^{2-} و $S_2O_3^{2-}$) در محلول قلیایی؛ **(ب)** $S_2O_3^{2-}$ (به S و SO_2) در محلول اسیدی.

پاسخ

(الف) $6OH^- + 4S \rightarrow 2S^{2-} + S_2O_3^{2-} + 3H_2O$

(ب) $2H^+ + S_2O_3^{2-} \rightarrow S + SO_2 + H_2O$

۲۲-۲۶ کلروسولفونیک اسید، $HOSO_2Cl$، فراوردهٔ واکنش SO_3 و HCl است. پروکسی‌دی‌سولفوریک اسیدها (H_2SO_5 و $H_2S_2O_8$) را می‌توان از واکنش یک مول هیدروژن پروکسید، H_2O_2، با یک یا دو مول کلروسولفونیک اسید تهیه کرد. معادلهٔ شیمیایی این واکنش‌ها را بنویسید.

پاسخ

$$SO_3(g) + HCl(g) \longrightarrow HOSO_2Cl(l)$$

$$HOSO_2Cl(l) + HOOH(l) \longrightarrow HOSO_2OOH(l) + HCl(g)$$

$$2HOSO_2Cl(g) + HOOH(l) \longrightarrow HOSO_2OOSO_2OH + 2HCl$$

مسئله‌های طبقه‌بندی‌نشده

۲۲-۲۷ چون اکسیژن H_2O_2 می‌تواند اکسیده (به O_2) یا کاهیده (به H_2O) شود، هیدروژن پروکسید می‌تواند به‌عنوان یک عامل کاهنده یا اکسنده عمل کند. با استفاده از روش یون-الکترون، معادله‌های شیمیایی موازنه‌شده‌ای برای واکنش‌های H_2O_2 آورده‌شده در زیر بنویسید: **(الف)** اکسایش Pb به $PbSO_4$ در محلول اسیدی؛ **(ب)** اکسایش $Cr(OH)_3$ به CrO_4^{2-} در محلول قلیایی؛ **(ج)** کاهش MnO_4^- به Mn^{2+} در محلول اسیدی؛ **(د)** کاهش Ag_2O به Ag در محلول قلیایی.

پاسخ

(الف)

$$(1)\begin{cases} Pb + SO_4^{2-} \longrightarrow PbSO_4 \\ H_2O_2 \longrightarrow H_2O \end{cases}$$

(۲) $\begin{cases} Pb + SO_4^{2-} \longrightarrow PbSO_4 \\ 2H^+ + H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O \end{cases}$

(۳) $\begin{cases} Pb + SO_4^{2-} \longrightarrow PbSO_4 + 2e \\ 2H^+ + H_2O_2 + 2e \longrightarrow 2H_2P \end{cases}$

(۴) { مرحلهٔ چهارم شبیه مرحله سوم است

(۵) $\{ Pb + SO_4^{2-} + SO_4^{2-} + 2H^+ + H_2O_2 \longrightarrow PbSO_4 + 2H_2O$

ب)

(۱) $\begin{cases} Cr(OH)_3 \longrightarrow CrO_4^{2-} \\ H_2O_2 \longrightarrow 2OH^- \end{cases}$

(۲) $\begin{cases} Cr(OH)_3 + 5OH^- \longrightarrow CrO_4^{2-} + 4H_2O \\ H_2O_2 \longrightarrow 2OH^- \end{cases}$

(۳) $\begin{cases} Cr(OH)_3 + 5OH^- \longrightarrow CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e \\ 2e + H_2O_2 \longrightarrow 2OH^- \end{cases}$

(۴) $\begin{cases} 2Cr(OH)_3 + 10OH^- \longrightarrow 2CrO_4^{2-} + 8H_2O + 6e \\ 6e + 3H_2O_2 \longrightarrow 6OH^- \end{cases}$

(۵) $\{ 2Cr(OH)_3 + 3H_2O_2 + 4OH^- \longrightarrow 2CrO_4^{2-} + 8H_2O$

ج)

(۱) $\begin{cases} H_2O_2 \longrightarrow O_2 + 2H^+ \\ MnO_4^- \longrightarrow Mn^{2+} \end{cases}$

(۲) $\begin{cases} H_2O_2 \longrightarrow O_2 + 2H^+ \\ MnO_4^- + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \end{cases}$

(۳) $\begin{cases} H_2O_2 \longrightarrow O_2 + 2H^+ + 2e \\ MnO_4^- + 8H^+ + 5e \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \end{cases}$

(۴) $\begin{cases} 5H_2O_2 \longrightarrow 5O_2 + 10H^+ + 10e \\ 2MnO_4^- + 16H^+ + 10e \longrightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O \end{cases}$

(۵) $\{ 2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ \longrightarrow 2Mn^{2+} + 5O_2 + 8H_2O$

(د)

$$(1)\begin{cases} Ag_2O \longrightarrow 2Ag \\ H_2O_2 \longrightarrow O_2 + 2H_2O \end{cases}$$

$$(2)\begin{cases} Ag_2O + H_2O \longrightarrow 2Ag + 2OH^- \\ H_2O_2 + 2OH^- \longrightarrow O_2 + 2H_2O \end{cases}$$

$$(3)\begin{cases} Ag_2O + H_2O + 2e \longrightarrow 2Ag + 2OH^- \\ H_2O_2 + 2OH^- \longrightarrow O_2 + 2H_2O + 2e \end{cases}$$

(۴) { مرحله چهارم شبیه مرحله سوم است

$$(5)\ \{ Ag_2O + H_2O_2 \longrightarrow 2Ag + O_2 + H_2O$$

۲۲-۲۸ شکل‌های رزونانسی مولکول اوزون را رسم کنید. مرتبه پیوند آن چند است؟ شکل آن چگونه است؟

پاسخ درجه پیوند برابر ۱/۵ و شکل مولکول AB_2E با هیبرید sp^2 و به‌صورت زاویه‌دار است.

۲۲-۲۹ برای هر یک از ترکیب‌های زیر، یک سری معادلهٔ شیمیایی بنویسید که با گوگرد عنصری شروع شده و به تشکیل ترکیب‌های موردنظر منجر شود: **(الف)** H_2S (نه با ترکیب مستقیم عنصرها)؛ **(ب)** H_2SO_3؛ **(ج)** $Na_2S_2O_3$؛ **(د)** $NaHSO_4$؛ **(ه)** $H_2S_2O_7$.

پاسخ

(الف)

$Fe(s) + S(s) \longrightarrow FeS(s)$

$FeS(s) + 2H^+ \longrightarrow Fe^{2+} + H_2S(g)$

(ب)

$S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$

$SO_2(g) + H_2O \longrightarrow H_2SO_3(aq)$

(ج)

$H_2SO_3(aq) + 2NaOH(aq) \longrightarrow Na_2SO_3(aq) + 2H_2O$

$Na_2SO_3(aq) + S(s) \longrightarrow Na_2S_2O_3(aq)$

(د)

$S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$

$2SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2SO_3(g)$

$NaOH(aq) + SO_3(g) \longrightarrow NaHSO_4(aq)$

(ه)

$S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$

$SO_2(g) + O_2 \longrightarrow SO_3(g)$

$SO_3(g) + H_2O \longrightarrow H_2SO_4(l)$

$SO_3(g) + H_2SO_4(l) \longrightarrow H_2S_2O_7(l)$

۲۲-۳۰ شکل هندسی هر یک از ترکیب‌های زیر را توصیف کنید: **(الف)** SF_4؛ **(ب)** SF_6؛ **(ج)** H_6TeO_6.

پاسخ

(الف) چهاروجهی کج‌شده از نوع AB_4E

(ب) هشت‌وجهی از نمونه AB_6

(ج) هشت‌وجهی از نمونه AB_6

۲۲-۳۱ توضیح دهید چرا **(الف)** قدرت اسیدی H_2Te بیشتر از H_2S است؛ **(ب)** قدرت اسیدی H_2SO_4 بیشتر از H_6TeO_6 است.

پاسخ

(الف) اتم تلوریم بزرگتر از اتم گوگرد است. در نتیجه، پروتون از H_2Te راحت‌تر جدا می‌شود.

(ب) اگر هر دو اسید را به‌صورت فرمول کلی $(HO)_mZO_n$ یعنی $(HO)_2SO_2$ و $(HO)_6Te$ نشان دهیم در سولفوریک‌اسید، n یعنی تعداد اکسیژن آزاد متصل به اتم مرکزی برابر ۲ است. لذا جزء اسیدهای قوی به‌شمار می‌رود. در تلوریک‌اسید $n = 0$ است پس جزء اسیدهای خیلی ضعیف است.

۲۲-۳۲ برای هر یک از اجزای زیر آزمون‌های آزمایشگاهی بنویسید: **(الف)** $S^{2-}(aq)$؛ **(ب)** SO_3^{2-}؛ **(ج)** SO_4^{2-}؛ **(د)** $S_2O_3^{2-}$.

پاسخ

(الف) افزایش Pb^{2+} به S^{2-} منجر به تشکیل رسوب سیاه‌رنگ PbS می‌شود. افزایش H^+ باعث ایجاد H_2S می‌گردد که از بوی مخصوص آن شناسایی می‌شود.

(ب) افزایش H^- به یون SO_3^{2-} گاز SO_2 با بوی تند و محرکت تولید می‌کند.

(ج) با افزایش Pb^{2+} یا Ba^{2+} به یون SO_4^{2-} رسوب سفیدرنگ سولفات نامحلول ایجاد می‌شود.

(د) با افزایش H^+ به یون $S_2O_3^{2-}$ ایجاد رسوب سفید-زرد گوگرد و بوی تند و زننده SO_2 می‌شود.

۲۲-۳۳* براساس پتانسیل‌های الکترود استاندارد، SO_2 (در محلول اسیدی) و SO_3^{2-} (در محلول قلیایی) باید دستخوش تسهیم نامتناسب شوند. به‌هرحال، این واکنش‌ها به‌آهستگی صورت می‌گیرند. در هر یک از این واکنش‌های تسهیم نامتناسب چه فراورده‌هایی به‌دست می‌آید؟ توجه داشته باشید که درنظرگرفتن احتمالاتی که در شکل ۲۲-۵ آمده، ضروری است.

پاسخ در محلول اسیدی، SO_2 به SO_4^{2-} اکسیده می‌شود. محصول کاهش آن می‌تواند $S_2O_6^{2-}$ با پتانسیل کاهش +۰٫۵۱V، S با پتانسیل کاهش +۰٫۴۵V، $S_2O_3^{2-}$ با پتانسیل کاهش +۰٫۴۵V باشد. در محلول قلیایی SO_3^{2-} به SO_4^{2-} اکسیده می‌شود و محصول کاهش آن می‌تواند $S_2O_3^{2-}$ با پتانسیل کاهش -۰٫۵۷V، S^{2-} با پتانسیل کاهش -۰٫۵۹V و S با پتانسیل کاهش -۰٫۶۶V باشد.

۲۳

نافلزات، بخش III: عناصر گروه VA

حل مسئله‌ها

نیتروژن

۲۳-۱ فرایند تثبیت نیتروژن را توضیح دهید. چرا این فرایند اهمیت دارد؟

پاسخ فرایند تثبیت نیتروژن فرایندی است که طی آن نیتروژن موجود در هوا به ترکیب‌های شیمیایی تبدیل می‌شود. نیتروژن عنصری نسبتاً واکنش‌ناپذیر است، سلول‌های سیستم زنده مستقیماً نمی‌توانند نیتروژن موجود در هوا را مورد استفاده قرار دهند و برای سنتز پروتئین به‌کار ببرند. اما، ترکیب‌های نیتروژن‌دار تثبیت‌شده در خاک می‌تواند مورد استفاده گیاهان قرار گیرد.

۲۳-۲ واکنش‌هایی را که برای نیتروژن عنصری می‌دانید، بنویسید. علت کم بودن فعالیت شیمیایی N_2 را شرح دهید.

پاسخ

$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ (فرایند هابر)

$N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO(g)$

در اثر رعد و برق یا قوس الکتریکی

$3N_2(g) + 6Li(s) \longrightarrow 2Li_3N(s)$

$N_2(g) + 3M(s) \longrightarrow M_3N_2$

$(M = Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Cd, Zn)$

$N_2(g) + CaC_2(s) \longrightarrow CaNCN(s) + C(s)$ (فرایند سیانامید)

مولکول نیتروژن به‌علت زیاد بودن انرژی پیوند سه‌گانه‌اش که برابر $941 kJ/mol$ می‌باشد، نسبتاً واکنش‌ناپذیر است.

۲۳-۳ دمای جوش اتیلن دی‌آمین، $H_2NCH_2CH_2NH_2$، $117°C$ و دمای جوش پروپیل آمین، $CH_3CH_2CH_2NH_2$، $49°C$ است. با وجودی که این مولکول‌ها اندازه و وزن مولکولی مشابه دارند، علت تفاوت در دمای جوش آنها چیست؟

پاسخ چون این مولکول‌ها اندازه و شکل یکسانی دارند، نیروهای لاندن آنها نیز یکسان است. به هر حال اتم‌های H و زوج الکترون‌های گروه $-NH_2$ می‌توانند پیوند هیدروژنی تشکیل دهند. چون $H_2NCH_2CH_2NH_2$ دارای دو گروه $-NH_2$ است، پیوند هیدروژنی در این ترکیب قوی‌تر و در نتیجه دمای جوش آن بالاتر است.

۲۳-۴ طرز تهیه، ساختار، و خواص آمونیاک را بررسی کنید. چرا دمای جوش NH_3 در مقایسه با PH_3، AsH_3 و SbH_3 بیشتر است؟

پاسخ روش مهم و تجاری برای تهیه آمونیاک، فرایند هابر است که در آن هیدروژن و نیتروژن در مجاورت کاتالیزگر در دما و فشار بالا با هم ترکیب می‌شوند. مقادیر کمتری از آمونیاک طی فرایند کک‌سازی زغال‌سنگ حاصل می‌شود. واکنش کلسیم سیانامید با بخار آب منجر به ایجاد آمونیاک می‌شود. در آزمایشگاه معمولاً آمونیاک را از ترکیب نیترید فلزات با آب و با گرم کردن نمک‌های آمونیوم تهیه می‌کنند. شکل مولکول آمونیاک به‌صورت یک هرم مثلثی با فرمول عمومی AB_3E است. علت بالا بودن دمای جوش آمونیاک نسبت به سایر ترکیب‌های هیدرید گروه پنجم، امکان تشکیل پیوند هیدروژنی آن است.

۲۳-۵ معادلهٔ شیمیایی واکنش HNO_3 با هر یک از اجزای زیر را بنویسید: **(الف)** Cu؛ **(ب)** Zn؛ **(ج)** P_4O_{10}؛ **(د)** NH_3؛ **(ه)** $Ca(OH)_2$.

پاسخ

(الف) رقیق: $3Cu(s) + 8H^+(aq) + 2NO_3^-(aq) \rightarrow 3Cu^{2+}(aq) + 2NO(g) + 4H_2O$

غلیظ: $Cu(s) + 4H^+(aq) + 2NO_3^-(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2NO_2(g) + 2H_2O$

(ب) $Zn(s) + 10H^+(aq) + NO_3^-(aq) \rightarrow 4Zn^{2+}(aq) + NH_4^+(aq) + 3H_2O$

(ج) $P_4O_{10}(s) + 4HNO_3(l) \rightarrow 4HPO_3(s) + 2N_2O_5(s)$

(د) $NH_3(g) + H^+(aq) \rightarrow NH_4^+(aq)$

(ه) $Ca(OH)_2(s) + 2H^+(aq) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + 2H_2O$

۲۳-۶ معادلهٔ شیمیایی واکنش‌های زیر را برای آمونیاک بنویسید: **(الف)** $NH_3(aq) + Ag^+(aq)$؛ **(ب)** $NH_3(aq) + H^+(aq)$؛ **(ج)** $NH_3(aq) + H_2O + CO_2(aq)$؛ **(د)** $NH_3(g) + O_2$، گرم کردن؛ **(ه)** $NH_3(g) + O_2(g)$، گرم کردن با کاتالیزور پلاتین؛ **(و)** $NH_3(g) + HCl(g)$؛ **(ز)** $NH_3(g) + V(s)$، گرم کردن؛ **(ح)** $NH_3(l) + Na(s)$.

پاسخ

(الف) $Ag^+(aq) + 2NH_3(aq) \longrightarrow Ag(NH_3)_2^+(aq)$

(ب) $NH_3(aq) + H^+(aq) \longrightarrow NH_4^+(aq)$

(ج) $NH_3(aq) + H_2O(aq) + CO_2(g) \longrightarrow NH_4(HCO_3)(s)$

(د) $4NH_3(g) + 3O_2(g) \longrightarrow 2N_2(g) + 6H_2O(g)$

(هـ) $4NH_3(g) + 5O_2(g) \xrightarrow{\text{کاتالیست پلاتین}} 4NO(g) + 6H_2O(g)$

(و) $NH_3(g) + HCl(g) \longrightarrow NH_4Cl(s)$

(ز) $2NH_3(g) + 2V(s) \longrightarrow 2VN(s) + 3H_2(g)$

(ح) $2NH_3(l) + 2Na(s) \xrightarrow{\text{در آمونیاک مایع}} 2Na^+ + NH_2^- + H_2(g)$

۷-۲۳ معادلهٔ شیمیایی تجزیهٔ گرمایی ترکیب‌های زیر را بنویسید: **(الف)** NH_4NO_3؛ **(ب)** مخلوطی از NH_4Cl و $NaNO_2$؛ **(ج)** $NaNO_3$؛ **(د)** $Pb(NO_3)_2$؛ **(هـ)** NaN_3.

پاسخ

(الف) $NH_4NO_3(s) \rightarrow N_2O(g) + 2H_2O(g)$

(ب) $NH_4Cl(s) + NaNO_2(s) \rightarrow N_2(g) + 2H_2O(g) + NaCl(s)$

(ج) $2NaNO_3(s) \rightarrow 2NaNO_2(s) + O_2(g)$

(د) $2Pb(NO_3)_2(s) \rightarrow 2PbO(s) + 4NO_2(g) + O_2(g)$

(هـ) $2NaN_3(s) \rightarrow 2Na(l) + 3N_2(g)$

۸-۲۳ معادلهٔ شیمیایی واکنش هر یک از ترکیب‌های زیر را با آب بنویسید: **(الف)** Li_3N؛ **(ب)** AlN؛ **(ج)** $CaNCN$؛ **(د)** NCl_3؛ **(هـ)** NO_2؛ **(و)** N_2O_5.

پاسخ

(الف) $Li_3N(s) + 3H_2O \longrightarrow 3Li^+(aq) + 3OH^-(aq) + NH_3(g)$

(ب) $AlN(s) + 3H_2O \longrightarrow Al(OH)_3(s) + NH_3(g)$

(ج) $CaNCN(s) + 3H_2O \longrightarrow CaCO_3(s) + 2NH_3(g)$

(د) $NCl_3(l) + 3H_2O \longrightarrow NH_3(g) + 3HOCl(aq)$

(هـ) $3NO_2(g) + H_2O \longrightarrow 2H^+(aq) + 2NO_3^- + NO(g)$

(و) $N_2O_5(g) + H_2O \longrightarrow 2H^+ + 2NO_3^-$

۹-۲۳ معادلهٔ شیمیایی واکنش HCl با ترکیب‌های زیر را بنویسید: **(الف)** H_2NNH_2؛ **(ب)** H_2NOH؛ **(ج)** $NaNO_2$؛ **(د)** NH_3؛ **(هـ)** $(NH_4)_2CO_3$.

پاسخ

(الف) $H_2NNH_2(l) + H^+(aq) \rightarrow H_2NNH_3^+(aq)$

(ب) $H_2NOH(s) + H^+(aq) \rightarrow HONH_3^+(aq)$

(ج) $NO_2^-(aq) + H^+(aq) \rightarrow HNO_2(aq)H$

(د) $NH_3(aq) + H^+(aq) \rightarrow NH_4^+(aq)$

(هـ) $(NH_4)_2CO_3(s) + 2H^-(aq) \rightarrow 2NH_4^+(aq) + CO_2(g) + H_2O$

۲۳-۱۰ با استفاده از N_2 به‌عنوان منبع نیتروژن، معادله‌های شیمیایی مربوط به تهیهٔ نیتریک اسید را بنویسید.

پاسخ

$$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$$

$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g)$$

$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

$$3NO_2(g) + H_2O \longrightarrow 2H^-(aq) + 2NO_3^-(aq) + NO(g)$$

۲۳-۱۱ معادلهٔ شیمیایی موازنه‌شده‌ای برای هر یک از واکنش‌های اکسایشی-کاهشی زیر بنویسید: **(الف)** واکنش NH_3 با OCl^- که N_2H_4 و Cl^- به‌دست می‌دهد؛ **(ب)** واکنش NO_2 با H_2 در محلول HCl که $[HONH_3]^+Cl^-$ به‌دست می‌دهد؛ (ج) الکترولیز NH_4F در HF(l) خشک که NF_3 و H_2 به‌دست می‌دهد.

پاسخ

(الف)

$$[2NH_3 + 2OH^- \longrightarrow N_2H_4 + 2H_2O + 2e]$$

$$[2e + OCl^- + H_2O \longrightarrow Cl^- + 2OH^-]$$

$$2NH_3 + OCl^- \longrightarrow N_2H_4 + Cl^- + H_2O$$

(ب)

$$5[H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e]$$

$$2[5e + 6H^+ + NO_2 \longrightarrow HONH_3^+ + H_2O]$$

$$2H^+ + 5H_2 + 2NO_2 \longrightarrow 2HONH_3^- + H_2O$$

(ج) $NH_4F + 2HF(l) \longrightarrow NF_3 + 3H_2(g)$

۲۳-۱۲ فهرست اکسیدهای نیتروژن و معادلهٔ شیمیایی تهیهٔ هر یک از آنها را بنویسید.

پاسخ

$$N_2O : NH_4NO_3(s) \xrightarrow{\text{گرما}} N_2O(g) + 2H_2O(g)$$

$$NO : N_2(g) + O_2(g) \xrightarrow{\text{قوس الکتریکی}} 2NO(g)$$

$$4NH_3(g) + 5O_2 \xrightarrow[\text{گرما}]{\text{کاتالیز Pt}} 4NO(g) + 6H_2O$$

$$N_2O_3 : NO(g) + NO_2(g) \longrightarrow N_2O_3(l)$$

$$NO_2 : 2NO(g) + O_2 \longrightarrow 2NO_2(g)$$

$$N_2O_4 : 2NO_2(g) \longrightarrow N_2O_4(g)$$

$$N_2O_5 : 4HNO_3(g) + P_4O_{10}(s) \longrightarrow 4HPO_3(s) + 2N_2O_5(g)$$

۲۳-۱۳ مشخصات نیتریدهای سه‌گانه را بنویسید؟

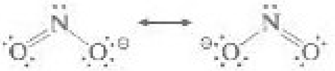
پاسخ نیتریدهای یونی، جامداتی با دمای ذوب بالا، سفیدرنگ و بلوری شامل یون‌های N^{3-} هستند. بلور نیتریدهای بین شکافی شامل اتم‌های نیتروژن موجود در شکاف‌های تشکیل‌شده به‌وسیلهٔ اتم‌های فلز در ساختار بلوری آنهاست؛ این مواد دیرگداز بسیار سخت و رسانای خوبی برای جریان الکتریسیته و از نظر شیمیایی واکنش‌ناپذیر هستند. نیتریدهای کووالانسی شامل ترکیب‌های مولکولی (نظیر S_4N_4، P_3N_5، و Si_3N_4) هستند و برخی دیگر از آنها شبکه‌های بلوری تشکیل می‌دهند (نظیر AlN و BN)؛ بنابراین خواص آنها از حالت گازی تا جامدات بلوری سخت تغییر می‌کند.

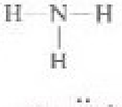
۲۳-۱۴ بورنیترید، BN، دارای دو شکل بلوری است که یکی از آنها شبیه الماس و دیگری شبیه گرافیت است. با رسم ساختار این دو ترکیب، آنها را توصیف کنید.

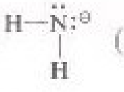
پاسخ ساختار بلورهای الماس و گرافیت در شکل‌های ۲۴ـ۱ و ۲۴ـ۲ کتاب درسی نشان داده شده است. در این ساختارها، کربن دارای چهار پیوند کووالانسی است. در مولکول BN هم مجموع الکترون‌های بور و نیتروژن روی هم هشت الکترون و برابر شار الکترون‌های دو اتم کربن است.

۲۳-۱۵ ساختار لوویس (درصورت امکان شکل‌های رزونانسی) هر یک از اجزای زیر را رسم و شکل هندسی آنها را توصیف کنید: **(الف)** NO_2^-؛ **(ب)** NH_3؛ **(ج)** NH_2^-؛ **(د)** سیس-N_2F_2؛ **(ه)** ترانس-N_2F_2.

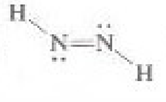
پاسخ

(الف)  زاویه‌ای

(ب)  هرم مثلث‌القاعده

(ج)  زاویه‌ای

(د) مسطح

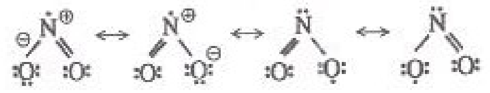
(ه)  مسطح

۲۳-۱۶ ساختار لوویس (درصورت امکان شکل‌های رزونانسی) هر یک از اجزای زیر را رسم و شکل هندسی آنها را توصیف کنید: **(الف)** NO؛ **(ب)** NO_2؛ **(ج)** HNO_2؛ **(د)** NO_3^-؛ **(ه)** NH_3.

پاسخ

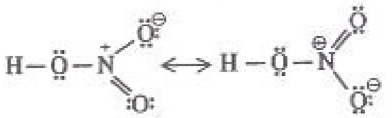
(الف) خطی

(ب)



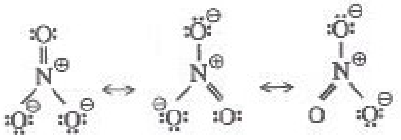
زاویه‌دار

(ج)



مسطح مثلثی

(د)



مسطح مثلثی

(هـ)

هرمی

فسفر، به‌طور کلی عناصر گروه VA

۲۳-۱۷ توضیح‌دهید چگونه با افزایش عدد اتمی، خواص عناصر گروه VA و خواص ترکیب‌های مشتق شده از آنها تغییر می‌کنند؟

پاسخ با افزایش عدد اتمی، خصلت فلزی عناصر افزایش پیدا می‌کند. نخستین انرژی یونش کاهش پیدا می‌کند و تشکیل کاتیون راحت‌تر از آنیون است. اکسیدهای این عناصر خصلت بازی بیشتر و خصلت اسیدی کمتر دارند. حالت‌های اکسایش بالاتر ناپایدارترند.

۲۳-۱۸ واکنش‌پذیری نسبی، انحلال‌پذیری، و هدایت الکتریکی سه شکل آلوتروپی فسفر را برحسب ساختار مولکولی آنها بررسی کنید.

پاسخ فسفر سفید، جامد مومی‌شکلی است که از مولکول‌های چهاراتمی تشکیل شده است و در محلول‌های غیرقطبی به‌صورت مولکول‌های چهاراتمی حل می‌شود. فعالترین نوع فسفر از لحاظ واکنش‌پذیری می‌باشد. در دمای معمولی با اکسیژن هوا به‌صورت خودبه‌خود ترکیب می‌شود. از لحاظ هدایت الکتریکی جریان برق را از خود عبور نمی‌دهد. فسفر قرمز دارای ساختار پلیمری است که در آن تعداد زیادی اتم‌های فسفر به یکدیگر متصل

و بلور مشبکی تشکیل داده‌اند، در حلال‌های معمولی حل نمی‌شود و فعالیت آن کمتر از فعالیت فسفر سفید است. در دمای معمولی با اکسیژن ترکیب نمی‌شود. ضمناً رسانای جریان برق نیست. فسفر سیاه دارای ساختار بلورینی است که در آن لایه‌های اتم‌های فسفر به‌صورت پیوند کووالانس به همدیگر متصل شده است و لایه‌ها به‌وسیله نیروهای جاذب مولکولی لاندن به هم پیوسته‌اند. مانند گرافیت رسانای خوبی می‌باشد. از انواع دیگر فسفرها نامحلولتر و واکنش‌ناپذیرتر است.

۲۳-۱۹ معادلهٔ شیمیایی واکنش هر یک از ترکیب‌های زیر را با آب بنویسید: **(الف)** PCl_3؛ **(ب)** PCl_5؛ **(ج)** Ca_3P_2؛ **(د)** $H_4P_2O_7$؛ **(هـ)** P_4O_6؛ **(و)** P_4O_{10}.

پاسخ

(الف) $3H_2O + PCl_3(l) \rightarrow H_3PO_3(aq) + 3H^+(aq) + 3Cl^-(aq)$

(ب) $H_2O + PCl_5(s) \rightarrow POCl_3(l) + 2H^+(aq) + 2Cl^-(aq)$

$4H_2O + PCl_5(s) \rightarrow H_3PO_4(aq) + 5H^+(aq) + 5Cl^-(aq)$

(ج) $6H_2O + Ca_3P_2(s) \rightarrow 3Ca^{2+}(aq) + 6OH^-(aq) + 2PH_3(g)$

(د) $H_2O + H_4P_2O_7(l) \rightarrow 2H_3PO_4(aq)$

(هـ) $6H_2O + P_4O_6(s) \rightarrow 4H_3PO_3(aq)$

(و) $6H_2O + P_4O_{10}(s) \rightarrow 4H_3PO_4(aq)$

۲۳-۲۰ معادلهٔ شیمیایی واکنش آب با هر یک از ترکیب‌های زیر را بنویسید: **(الف)** Na_3As؛ **(ب)** As_2O_5؛ **(ج)** Mg_3Bi_2؛ **(د)** As_4O_6؛ **(هـ)** $SbCl_3$؛ **(و)** PH_4I.

پاسخ

(الف) $Na_3As(s) + 3H_2O \longrightarrow 3Na^+ + 3OH^- + AsH_3(g)$

(ب) $As_2O_5(s) + 3H_2O \longrightarrow 2H_3AsO_4(aq)$

(ج) $Mg_3Bi_2(s) + 6H_2O \longrightarrow 3Mg(OH)_2(s) + 2BiH_3(g)$

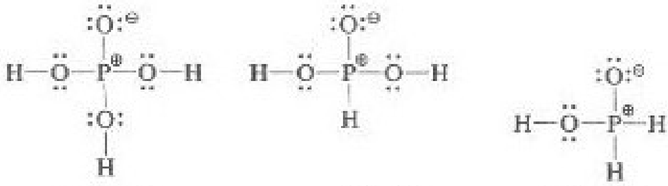
(د) $As_4O_6(s) + 6H_2O \longrightarrow 4H_3AsO_3(aq)$

(هـ) $SbCl_3(s) + H_2O \longrightarrow SbOCl(s) + 2H^+ + 2Cl^-$

(و) $PH_4I(s) \longrightarrow PH_3(g) + H^+ + I^-$

۲۳-۲۱ ساختار لوویس اورتوفسفریک اسید، فسفرو اسید، و هیپو فسفرو اسید را رسم کنید. بگویید چگونه این ساختارها شمار پروتون‌های اسیدی موجود در هر مولکول را مشخص می‌کنند؟

پاسخ



فسفریک اسید — فسفرو اسید — هیپوفسفرو اسید

۲۳-۲۲ شکل هندسی اجزای زیر را معلوم کنید: **(الف)** PCl_4^+؛ **(ب)** PCl_6^-؛ **(ج)** $SbCl_5$؛ **(د)** $Sb(OH)_6^-$؛ **(هـ)** P_4؛ **(و)** $POCl_3$؛ **(ز)** P_4O_6؛ **(ح)** P_4O_{10}.

پاسخ

(الف) PCl_4^+ با فرمول عمومی AB_4 به‌صورت چهاروجهی (شکل ۲۳ـ۵ کتاب درسی)

(ب) PCl_6^- با فرمول عمومی AB_6 به‌صورت هشت‌وجهی (شکل ۲۳ـ۵ کتاب درسی)

(ج) $SbCl_5$ با فرمول عمومی AB_5 به‌صورت دوهرمی مثلثی (مانند PCl_5 در شکل ۲۳ـ۴ کتاب درسی)

(د) $Sb(OH)_6^-$ با فرمول عمومی AB_6 به‌صورت هشت‌وجهی (بدون در نظر گرفتن هیدروژن‌ها)

(هـ) P_4 به‌صورت چهاروجهی (شکل ۲۳ـ۱ کتاب درسی)

(و) $POCl_3$ با فرمول عمومی AB_4 به‌صورت چهاروجهی

(ز) P_4O_6 به‌صورت چهاروجهی فسفر که در آن یک اتم اکسیژن در هر یک از شش یال جای گرفته است (شکل ۲۳ـ۷ کتاب درسی)

(ح) P_4O_{10} مشابه P_4O_6 است که در آن به هر اتم فسفر یک اکسیژن متصل است (شکل ۲۳ـ۷ کتاب درسی)

۲۳-۲۳ اسید انیدرید هر یک از ترکیب‌های زیر را بنویسید: **(الف)** $H_4P_2O_7$؛ **(ب)** H_3PO_3؛ **(ج)** H_3AsO_4؛ **(د)** H_3AsO_3.

پاسخ **(الف)** P_4O_{10}، (ب) P_4O_6، (ج) As_2O_5، (د) As_2O_6

۲۳-۲۴ معادلهٔ شیمیایی واکنش تهیهٔ اسیدهای زیر را از واکنش P_4O_{10} و H_2O بنویسید. **(الف)** H_3PO_4؛ (ب) $H_4P_2O_7$؛ (ج) $H_5P_3O_{10}$؛ (د) $H_3P_3O_9$؛ (هـ) $H_4P_4O_{12}$.

پاسخ

(الف) $P_4O_{10} + 6H_2O \longrightarrow 4H_3PO_4$

(ب) $P_4O_{10} + 4H_2O \longrightarrow 2H_4P_2O_7$

(ج) $3P_4O_{10} + 10H_2O \longrightarrow 4H_5P_3O_{10}$

(د) $3P_4O_{10} + 6H_2O \longrightarrow 4H_3P_3O_9$

(هـ) $P_4O_{10} + 2H_2O \longrightarrow H_4P_4O_{12}$

۲۳-۲۵ معادلهٔ شیمیایی واکنش هر یک از ترکیب‌های زیر را به‌صورت جداگانه با H_2O، با محلول NaOH و با محلول HCl بنویسید: **(الف)** P_4O_6؛ (ب) Sb_4O_6؛ (ج) Bi_2O_3.

پاسخ

(الف)

$P_4O_6(s) + 6H_2O \rightarrow 4H_3PO_3(aq)$

$P_4O_6 + 8OH^-(aq) \rightarrow 4HPO_3^{2-}(aq) + 2H_2O$

$P_4O_6(s) + 4OH^-(aq) + 2H_2O \rightarrow 4HPO_3^{2-}(aq)$

$P_4O_6(s) + H^+(aq) \rightarrow$ واکنش نمی‌دهد